

***Ionenassistierte Magnetron-Sputterdeposition  
von kristallinen Siliziumschichten  
für Dünnschichtsolarzellen***

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Peter Reinig**

aus Eberbach

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation  
angenommen am: 11.04.2002

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Fuhs  
Zweitgutachter: Prof. Dr. G. Weiser

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2002

---

<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>2 Ionenassistierte Deposition .....</b>	<b>11</b>
2.1 Wachstumsmodifikation durch Teilchenbeschuss.....	11
2.2 Sputterdeposition .....	15
<b>3 Experimentelles .....</b>	<b>21</b>
3.1 Gepulste dc Magnetron-Sputterdeposition.....	21
3.2 Plasmadiagnostik.....	23
3.3 Probenpräparation .....	24
3.4 Probencharakterisierung .....	26
<b>4 Ergebnisse .....</b>	<b>31</b>
4.1 Prozesscharakterisierung.....	31
4.2 Deposition von Siliziumschichten in Ar-Atmosphäre .....	41
4.3 Mikrostruktur kristalliner Siliziumschichten auf Glas (XRD).....	61
4.4 Mikrostruktur kristalliner Siliziumschichten auf Glas (TEM).....	76
4.5 Einfluss des Substratpotentials und des Substrats .....	81
<b>5 Diskussion.....</b>	<b>91</b>
5.1 Rolle der Plasmaanregung für den Energieeintrag .....	93
5.2 Morphologie und Struktur kristalliner Siliziumschichten .....	95
5.3 Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkungen.....	105
5.4 Ausblick.....	113
<b>6 Bibliographie.....</b>	<b>115</b>
Danksagung.....	121
Lebenslauf.....	123



---

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendung eines neuartigen ionenunterstützten Depositionsverfahrens mit gepulster dc-Plasmaanregung (Mittelfrequenzbereich von  $f=50$  bis  $250\text{ kHz}$ ) auf die Abscheidung von dünnen Si-Schichten beschrieben. Diese Depositionstechnik stellt eine Weiterentwicklung des herkömmlichen Magnetron-Sputterns dar und wird hier für die Niedertemperatur-Deposition ( $T < 550\text{ °C}$ ) von kristallinen Si-Schichten auf Fremdsubstraten wie Glas und Metall erprobt. Schwerpunkte der Arbeit sind vergleichende Untersuchungen mit stationärer und gepulster Plasmaanregung sowie der Einfluss der Plasmabedingungen auf die strukturellen Eigenschaften der erhaltenen Si-Schichten.

Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- In der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Depositionsanlage wurden Plasmabedingungen realisiert, bei denen unter Pulsanregung eine periodische Leistungseinkopplung in Zeitintervallen von  $2.4\text{--}19.5\text{ }\mu\text{s}$  stattfindet. Die Ionendichten liegen in der Größenordnung von  $10^{11}\text{ cm}^{-3}$  und steigen bei konstanter Entladungsleistung mit zunehmender Pulsfrequenz um einen Faktor 3-5 an. Das Plasma existiert unter diesen Bedingungen auch in Zeitintervallen ohne nennenswerte externe Leistungseinkopplung. Die Elektronentemperatur liegt im Bereich zwischen 2 und 5 eV. Das Plasmapotential verschiebt sich mit ansteigender Frequenz zu höheren positiven Werten. Durch die Vorgabe externer Parameter kann das Plasma in seinen Eigenschaften modifiziert werden, doch tritt dabei eine höchst komplexe und noch nicht ausreichend verstandene Kopplung interner Plasmaparameter auf.
- Mit der gepulsten dc-Magnetron-Sputterdeposition können Si-Filme mit polykristalliner Struktur auf Glassubstraten im Niedertemperaturbereich ( $T=450\text{ °C}$ ) abgeschieden werden. In den hier durchgeführten (und noch nicht optimierten) Depositionen wurden für polykristalline Si-Schichten Depositionsraten bis zu  $250\text{ nm/min}$  erzielt, die um etwa einen Faktor 10 höher sind als die üblichen Raten bei CVD (chemical vapour deposition)-Techniken.

- Der den Depositionsprozess begleitende Teilchenbeschuss hat signifikanten Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der wachsenden Schicht. Sowohl das Substratpotential als auch die Pulsfrequenz beeinflussen den Ar-Gehalt in weiten Grenzen (ca. 0.05 bis 9 at%). Auch die strukturelle Unordnung der Schichten, wie sie sich sowohl in den Linienbreiten der Raman- wie auch der Röntgenbeugungsspektren manifestiert, wird von Substratpotential und Pulsfrequenz beeinflusst. Bei hohen negativen Substratpotentialen wie auch bei Pulsfrequenzen im oberen Frequenzbereich stellt sich ein stark erhöhter Grad der Unordnung ein. In einer Vielzahl von Proben konnte eine auffällige Korrelation zwischen Ar-Gehalt und Unordnung beobachtet werden. Doch traten unter bestimmten Depositionsbedingungen auch hohe Unordnungsgrade auf, ohne dass ein direkter Zusammenhang mit dem Ar-Einbau zu erkennen war. Daraus folgt, dass höhere Ar-Konzentrationen eher als Konsequenz von Unordnung und nicht als deren unmittelbare Ursache zu interpretieren sind. In kristallinen Si-Schichten kommt es außerdem zu einer kompressiven Verspannung in der Größenordnung von 1 GPa. ESR-Messungen geben Hinweise auf einen Zusammenhang der Unordnung mit der Dichte ungesättigter Si-Si-Bindungen (in der Größenordnung von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), die sich ebenfalls mit ansteigender Pulsfrequenz erhöht.
- Ein wichtiger Befund ist die bei der Deposition polykristalliner Si-Filme bei hoher Pulsfrequenz und unter hohen Entladungsleistungen auftretende Änderung der bevorzugten Wachstumsorientierung von der Vorzugsrichtung  $\langle 110 \rangle$  nach  $\langle 100 \rangle$ . Mit Zunahme der Pulsfrequenz wird außerdem eine Vergrößerung der Gitterkonstanten bis zu 1% gefunden. Beide Effekte deuten auf eine verstärkte Einwirkung von Ionen im gepulsten Plasma hin. Bei ungepulster Abscheidung wird auf Glas das häufig beschriebene  $\langle 110 \rangle$ -orientierte Wachstum mit Kristallitgrößen im Bereich von 10-60 nm gefunden. Als Besonderheit der hier hergestellten Schichten signalisiert ein Zusatzreflex in der Nähe des (111)-XRD-Peaks das Vorhandensein von Si-Zwillingslamellen mit einer hcp-Stapelfolge.

- 
- Die Wahl des Fremdsubstrates (Glas, Mo) beeinflusst das polykristalline Si-Wachstum. Auf Glas erfolgt ein amorphes Initialwachstum in einer Dicke bis zu 300 nm. Unter gepulster Plasmaanregung wurde eine Reduzierung der amorphen Initialschicht festgestellt. Vergleichende Untersuchungen zum Wachstum auf Glas und Mo haben gezeigt, dass polykristalline Si-Schichten auf Mo einen höheren Grad an Ordnung aufweisen. Beim Wachstum auf Mo wurde bei  $T=450^{\circ}\text{C}$  an der Grenzfläche zwischen Mo und Si eine Silizidbildung von  $\beta\text{-MoSi}_2$  beobachtet. Die Nukleation erfolgt beim Wachstum auf Mo direkt auf dem Substrat. Die Schicht wächst aus einer polykristallinen Inkubationsschicht heraus in Form von einkristallinen Kolumnen. Unter Bedingungen, bei denen die Kristallite auf Glas eine  $\langle 110 \rangle$  Orientierung zeigen, findet auf Mo ein ausgeprägt  $\langle 100 \rangle$  orientiertes Wachstum statt.





# 1 Einleitung

Für großflächige Anwendungen, wie z.B. Displays, Sensoren und Solarzellen hat die etablierte kristalline Si-Wafertechnologie einige gravierende Nachteile. Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen von 1400-1500°C ist die kristalline Si-Wafertechnologie sehr energieaufwendig. Zur Herstellung von Solarzellen ist außerdem eine aufwendige Prozessierung erforderlich. Die mit der Wafertechnologie verbundenen Materialkosten stellen daher einen erheblichen Kostenfaktor dar [1]. Mit der Dünnschichttechnologie kann eine großflächige Abscheidung auf kostengünstigen Substraten wie Glas oder Kunststoff erfolgen. Dies stellt den Schlüssel zur Herstellung von großflächigen, kostengünstigen photovoltaischen Modulen dar und hat in den vergangenen Jahren zu einer stürmischen Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen aus unterschiedlichsten Materialsystem beigetragen [2]. Die dabei am fortschrittlichsten entwickelten Zellen basieren auf amorphem hydrogenisiertem Si (a-Si:H), sowie polykristallinen Chalkogenid- und Chalkopyritverbindungen, wie z.B. CdTe oder CuInSe<sub>2</sub>. In technologischer Hinsicht treten bei diesen Dünnschichtsolarzellen aber Probleme im Hinblick auf Stabilität unter Lichteinstrahlung, Elementverfügbarkeit oder Toxizität der verwendeten Elemente auf [3]. Die 3 zuvor genannten Punkte sind im Falle von kristallinem Silizium unbedenklich. Eine große technologische und wissenschaftliche Herausforderung stellt daher die Abscheidung von kristallinen Siliziumschichten auf Fremdsubstraten [4] dar. Der springende Punkt hierbei ist die Prozesstemperatur, die im Falle von Glassubstraten durch die Erweichungstemperatur von typischerweise 550°C limitiert wird. Die unter diesen Bedingungen präparierten Siliziumschichten zeichnen sich durch Korngrößen von typischerweise 10-20 nm und niedrigen Depositionsraten [5] aus. Das Erreichen hoher Wirkungsgrade ( $\eta > 10\%$ ) in einer kristallinen Dünnschichtsolarzelle auf Fremdsubstrat wird mit der Größe der Siliziumkörner in Verbindung gebracht [4]. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, welche Möglichkeiten existieren, um kristalline Siliziumschichten bei niedrigen Temperaturen ( $T < 550^\circ\text{C}$ ) auf Fremdsubstraten mit großen Kristallitdimensionen zu deponieren und dies mit möglichst hohen Raten.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz besteht in einer Unterstützung eines kristallinen Si-Wachstums bei niedrigen homologen Temperaturen  $T_S / T_M < 0.4$  ( $T_S$ : Substrattemperatur,  $T_M$ : Schmelztemperatur) durch Teilchenbeschuss mit niederenergetischen Ionen. Die ionen-assistierte Siliziumdeposition mit hohen Depositionsraten bis zu 300 nm/min konnte durch

Ionisation von verdampftem Si und Nachbeschleunigung der Si-Ionen in einem Temperaturbereich von 500-650°C demonstriert werden [6]. Technologisch interessant sind vor allem Abscheideverfahren, die industriell eine großflächige Abscheidung bei hohen Depositionsraten ermöglichen. In beiden Punkten ist dafür die Kathodenzerstäubung, auch Sputterdeposition genannt, bestens geeignet. Experimentelle Arbeiten zeigen, dass mit der Sputterdeposition ein ionenunterstütztes kristallines Si-Wachstum bei Temperaturen unter 400°C sowohl mit  $\text{Ar}^+$  [7] als auch mit nachionisierten  $\text{Si}^+$  Ionen [8] möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Magnetron-Sputterverfahren mit gepulster dc Plasmaanregung im Mittelfrequenzbereich von 50-250 kHz für die ionen-assistierte Siliziumdeposition eingesetzt. Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgenden Abschnitte. Das zugrunde liegende physikalische Konzept der Wachstumsmodifikation durch Teilchenbeschuss und die Einordnung in das theoretische und experimentelle Umfeld wird in Kap. 2.1 vorgestellt. Einen Überblick über die Sputterdeposition und die Besonderheiten des hier eingesetzten Verfahrens sind in Kap. 2.2 dargestellt. Kap. 3 beschreibt die experimentellen Randbedingungen. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von gesputterten Siliziumschichten in Verbindung zu den Plasmabedingungen einer gepulsten Plasmaanregung. Dazu wurde zunächst eine Charakterisierung der Prozessbedingungen durchgeführt, deren Ergebnisse sich in Kap. 4.1 finden. Die strukturellen Eigenschaften von kristallinen Siliziumschichten auf Glas mit einem besonderen Augenmerk auf den Einfluss eines Teilchenbeschusses werden in den Kap. 4.2, 4.3 und 4.4 charakterisiert. In Kap. 4.5 erfolgt ein Vergleich der Wachstumsbedingungen auf verschiedenen Substraten. Anschließend werden die wesentlichen im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse diskutiert. Die Diskussion bewegt sich im Kontext der Rolle der Plasmaanregung (Kap. 5.1), der Defektbildung in kristallinen Si Schichten (Kap. 5.2) und der Wechselwirkung von energetischen Teilchen mit Oberflächen (Kap. 5.3). Abschließend erfolgt ein Ausblick (Kap. 6) auf die Applikation der ionenassistierten Sputterdeposition zur Hochratenabscheidung von kristallinen Siliziumschichten sowie eine Zusammenstellung wesentlicher zukünftiger Fragestellungen.

## 2 Ionenassistierte Deposition

### 2.1 Wachstumsmodifikation durch Teilchenbeschuss

Der Ansatz der Wachstumsmodifikation von dünnen Schichten durch Teilchenbombardement beruht auf dem Einfluss von nicht-thermischen Teilchen auf die Vielfalt der Nukleations- und Wachstumsprozesse. Im Gegensatz zu thermischen Energien von Gasteilchen, die sich im Bereich 10-100 meV ( $T=300-1300\text{K}$ ) befinden, charakterisiert „nicht-thermisch“ Teilchenenergien in dem Bereich von einigen 10-100 eV. Das Schichtwachstum unter solch nicht-thermischem Teilchenbeschuss erfolgt dabei unter Bedingungen, die weit vom thermodynamischem Gleichgewicht entfernt sind. Der Teilchenbeschuss kann hierbei sowohl durch Neutralteilchen (Atome, Moleküle) als auch durch geladene Spezies (Ionen, Radikale, Elektronen) stattfinden. Letztere sind für eine Wachstumsmodifikation und somit eine Modifikation von Schichteigenschaften von besonderem Interesse, da deren Fluss und Energieverteilung experimentell durch geeignete magnetische und elektrische Felder beeinflusst werden kann. Das Bombardement einer Festkörperoberfläche, wie z.B. einer wachsenden Schicht, mit nicht-thermischen, niederenergetischen<sup>1</sup> ( $< 100\text{ eV}$ ) Teilchen kann eine Vielzahl von Elementarprozessen hervorrufen. Unter den zu erwartenden Prozessen sind vor allem die folgenden zu nennen: Generation von Oberflächen- und Volumendefekten [9, 10], Desorption von Adatomen und -molekülen [11], Emission (Sputtern) aus oberflächennahen Bereichen [12], preferentielles Sputtern und eine Erhöhung der Adatombeweglichkeiten [13]. Aktuelle Arbeiten zeigen, dass Ionenbombardement durch Mechanismen der Selbstorganisation auf Halbleiteroberflächen sogar zur Bildung von Quantenpunkten [14] führen kann. Einen breiten Überblick über die experimentellen und theoretischen Aspekte der Wechselwirkung von niederenergetischen Teilchen mit Oberflächen, sowohl für Festkörper als auch während des Schichtwachstums, geben aktuelle Übersichtsarbeiten von Gnaser [15] und Greene [16]. Für das Wachstum von kristallinen Schichten aus der Gasphase stellt Teilchenbombardement eine attraktive Möglichkeit dar, auf die Wachstumskinetik und die daraus resultierenden Schichteigenschaften Einfluss zu nehmen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass ein Teilchenbeschuss oft konkurrierend

---

<sup>1</sup> im folgenden bezeichnet der Begriff „niederenergetisch“ Energien  $< 100\text{ eV}$

erwünschte und unerwünschte Modifikationen der Schichtmikrostruktur hervorrufen kann. Um beispielsweise eine Erhöhung der Adatombeweglichkeiten zu bewirken und zugleich eine Defektbildung im Schichtvolumen zu vermeiden, ist es von großer Bedeutung, den Teilchenbeschuss in einem günstigen Energiefenster durchzuführen.

Die Deposition von Schichten unter gleichzeitigem niederenergetischem Teilchenbeschuss kann mit einer Vielzahl von Abscheidungsverfahren [17] erfolgen. Die weitverbreitetsten sind zum einen plasmaunterstützte, chemische Verfahren aus der Gasphase (chemical vapour deposition – CVD : PECVD, ECR-CVD,...) als auch rein physikalische Verfahren (physical vapour deposition – PVD), wie z.B. Sputtern und Ion Plating. Das Wachstum von Silizium-Schichten mittels Sputterdeposition zeichnet sich gegenüber vielen Methoden dadurch aus, dass die Sputterdeposition eine Hochratenabscheidung bei simultanem Teilchenbeschuss der wachsenden Schicht ermöglicht. In der vorliegenden Arbeit wird das Wachstum von Silizium-Schichten unter Anwesenheit von Teilchenbombardement anhand eines neuartigen Sputter-Depositionsverfahrens, das in Kap. 3.1 näher beschrieben wird, untersucht.

Eine Reihe von Arbeiten haben in den letzten Jahren demonstriert, dass das Wachstum von kristallinen Si-Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen  $T_S$  durch niederenergetischen Teilchenbeschuss günstig modifiziert werden kann. Ein Großteil der Aktivitäten zielt darauf ab, polykristallines oder epitaktisches Si-Wachstum bei niedrigen homologen Temperaturen  $T_S / T_M < 0.4$  ( $T_M$  : Schmelztemperatur von Si) zu realisieren. Hierzu werden verschiedene Ansätze verfolgt. Dies kann zum einen durch eine direkte Deposition von Si mit  $Si^+$ - Ionen erfolgen als auch durch eine ionenassistierte Si-Deposition unter Verwendung von Edelgas-Ionen, wie  $Ne^+$ ,  $Ar^+$ ,  $Kr^+$ . So konnten Rabalais et al. [18] durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) mit monoenergetischen  $^{28}Si^+$  Ionen ( $\Delta E = \pm 3$  eV) zeigen, dass sich unter Ionenbeschuss homoepitaktisches Si Wachstum auf {100} orientierten Si-Substraten bei Temperaturen hinab bis zu  $T_S = 160^\circ C$  erzielen lässt. In Abb. 1 ist ein Phasendiagramm für die Si Homoepitaxie auf Si {100} in Abhängigkeit der Ionenenergie und der Substrattemperatur zu sehen. Bei hohen Substrattemperaturen  $T_S \approx 450^\circ C$  findet auf Si {100} Substraten in einem breiten  $Si^+$ -Ionenenergiebereich von 10-40 eV ein 2-dimensionales Lagenwachstum und damit Si-Homoepitaxie statt. Erniedrigt man  $T_S$  so verkleinert sich der Bereich der Ionenenergien innerhalb dessen homoepitaktisches Wachstum auftritt.

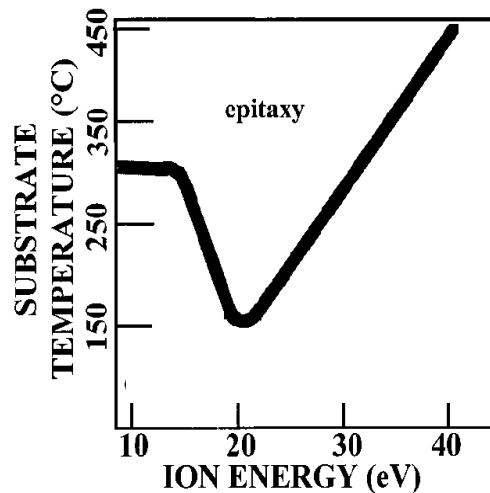


Abb. 1

Phasendiagramm für die Homoepitaxie von Si auf Si {100} Substraten in Abhängigkeit der Substrattemperatur und Ionenenergie. Der Bereich der Si Homoepitaxie ist in der oberen Hälfte zu erkennen (Abb. aus Ref. [18]).

Zum Beispiel ist bei  $T_S=250^\circ\text{C}$  Homoepitaxie nur in einem Ionenenergiebereich von 15-30 eV möglich. Kleinere, bzw. größere  $\text{Si}^+$ -Ionenenergien führen bei dieser Temperatur zu einem 3-dimensionalen, defektreichen Inselwachstum und einem Zusammenbruch der Epitaxie. Durch Wachstum mit  $\text{Si}^+$ -Ionen in einem engen Energiebereich um 20 eV lässt sich so Si-Homoepitaxie bis  $T_S=160^\circ\text{C}$  realisieren. Im obigen Beispiel existiert also ein von der Wachstumstemperatur abhängiges optimales Energiefenster der  $\text{Si}^+$ -Ionenenergie für ein kristallines Si Wachstum. Molekulardynamische Simulationen [19, 20] zeigen, dass auch ionenassistiertes Wachstum mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen die Optimierung eines kristallinen Si-Wachstums, bzw. der Homoepitaxie, ermöglicht. Experimentell wurde unter niederenergetischem  $\text{Ar}^+$  Beschuss während des Wachstums mittels MBE eine Vergrößerung der homoepitaktischen Si-Dicke und eine Glättung der Schichtoberfläche beobachtet [21]. Während die obigen Betrachtungen grundsätzlicher und allgemeiner Natur sind, haben sie sich in experimenteller Hinsicht bisher allerdings nur auf das Modellbeispiel der ionenassistierten Molekularstrahlepitaxie bezogen. Ein Teilchenbeschuss der Schichtoberfläche während der Deposition ist eine inhärente Eigenschaft von Sputterprozessen (siehe Kap.2.2). Daher stellt sich die Frage, ob auch durch Sputterdeposition polykristallines, bzw. epitaktisches Si Wachstum bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Arbeiten von Ohmi et al. [7] zeigten, dass durch kontrolliertes  $\text{Ar}^+$  Bombardement ( $\approx 25$  eV) bei niedrigen Wachstumstemperaturen von  $T=300^\circ\text{C}$  eine Homoepitaxie von Si stattfindet. Es zeigte sich allerdings, dass ein günstiges Si Wachstum nicht allein durch eine Optimierung der  $\text{Ar}^+$ -Ionenenergie zu erreichen ist. Vielmehr ist es von entscheidender Bedeutung, außer der Kontrolle der Ionenenergie in einem

engen Bereich ( $\approx 25$  eV) [22] auch eine hohe Ionenflussdichte während des Wachstums sicherzustellen [7, 23].

---

## 2.2 Sputterdeposition

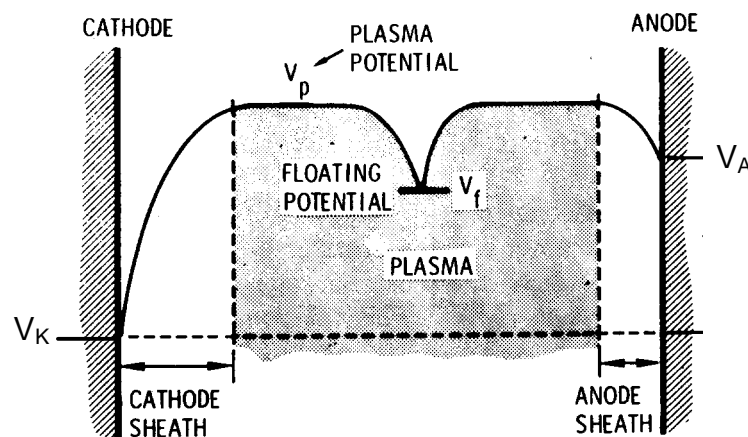
Zum „Herauslösen“ (Zerstäuben oder Sputtern des Festkörpers) von Festkörperatomen in die Gasphase durch Impulsübertrag ist eine kritische Schwellenergie erforderlich. Diese Schwellenergie ist abhängig von der Masse des Projektils und Targetatoms sowie der Oberflächenbindungsenergie (Sublimationswärme) des Targetatoms und liegt im Bereich von einigen eV bis einigen keV. Zu hohe Energien führen zu einer Implantation der Projektils in den Festkörper. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von umfangreichen Übersichtsarbeiten zu den physikalischen Grundlagen von Sputterprozessen [24, 25] und deren Anwendungen [26], auf welche an dieser Stelle verwiesen wird.

Historisch entdeckte Grove bei Experimenten mit einer Kaltkathodenentladung den Materialabtrag der Kathode [27]. Seither werden Niederdruckentladungen für Sputterdepositionsprozesse genutzt. Die Zündspannung für eine Gasentladung wird unter gegebenen Bedingungen (Ionisationsquerschnitt und -potential der Gasatome, Austrittsarbeit und Koeffizient der Sekundärelektronenemission des Kathodenmaterials, dessen Geometrie, externe Energiezufuhr) durch das Produkt von Elektrodenabstand und Druck bestimmt (Paschen-Gesetz). Die für Sputterprozesse genutzten Entladungen arbeiten im Bereich der anomalen Glimmentladung, einer stationären selbständigen Entladung zwischen den Elektroden. Den dominierenden Ionisationsprozess in einer Gasentladung stellt die Elektronenstoßionisation dar. Bei diesem Prozess ionisiert ein energiereiches Elektron mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} > E^*$  Atome in der Gasphase.  $E^*$  bezeichnet die Ionisationsenergie des Atoms und beträgt für eine einfache Ionisation von Ar zu  $\text{Ar}^+$   $E^* = 15.76 \text{ eV}$  [28]. Für eine zweifache Ionisation zu  $\text{Ar}^{2+}$  beträgt  $E^* = 27.63 \text{ eV}$  [28]. Im Vergleich dazu ist für eine Ionisation von Si zu  $\text{Si}^+$  eine Energie von  $E^* = 8.15 \text{ eV}$  aufzuwenden [28]. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen zwischen zwei inelastischen Stoßprozessen ist dabei umgekehrt proportional zur Teilchendichte und dem entsprechenden Wechselwirkungsquerschnitt und beträgt unter typischen Sputterbedingungen einige cm. Neben der Stoßionisation sind in einer Gasentladung noch eine Vielzahl von anderen stabilen und metastabilen Anregungszuständen möglich, welche für das am häufigsten verwendete Edelgas, Ar, in Ref.[29] zusammengefasst sind. Da bei einem Zerstäubungsprozess, dem ja ein Stoßprozess zu Grunde liegt, sowohl Energie- als auch Impulserhaltungssatz erfüllt sein

müssen, stellt Ar ( $m_{Ar}=39.948$ ) zur Zerstäubung von Si ( $m_{Si}=28.086$ ) das am besten geeignete Edelgas dar.

Niederdruckplasmen, wie z.B. Sputterplasmen, sind kalte Plasmen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Ein kaltes Plasma zeichnet sich dadurch aus, dass sich die jeweiligen Teilchentemperaturen drastisch unterscheiden:  $T_e > T_{ion} \gg T_{gas}$ . In Plasmen, wie sie in Sputterprozessen vorhanden sind, haben die Elektronen (und Ionen) Temperaturen, welche mittleren Energien im Bereich von typischerweise 1-10 eV entsprechen [17]. Unter diesen Bedingungen liegen die hierbei auftretenden Elektronendichten im Bereich von  $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . In Bezug zu anderen Gasentladungsprozessen, wie z.B. PECVD, zeichnen sich Magnetronsputterprozesse durch vergleichsweise hohe Elektronendichten aus, die um 1-2 Größenordnungen über denen der PECVD liegen.

In der Gasentladung bildet sich zwischen Plasma und Kathode eine Raumladungszone aus, innerhalb der es raumladungsbegrenzte Ströme gibt. Aufgrund der Ladungsverteilung zwischen Plasma und den Elektroden existiert gemäß der Poisson-Gleichung eine räumliche Potentialverteilung. Den größten Potentialgradienten innerhalb einer Gasentladung gibt es dabei im Kathodenfall zwischen Plasma und Kathode. Der Potentialverlauf zwischen Kathode und Anode wird dabei durch die folgenden Potentiale bestimmt: das Kathodenpotential  $V_K$ , das Plasmapotential  $V_P$  und das Anodenpotential  $V_A$ . Der charakteristische Verlauf der räumlichen Potentialverteilung innerhalb einer dc-Gasentladung ist in Abb. 2 zu sehen.



**Abb. 2**

Räumliche Potentialverteilung zwischen Kathode und Anode in einer dc-Gasentladung (aus [17]).

Die Potentialdifferenz  $V_P - V_K$  zwischen Plasma ( $V_P$ ) und Kathode ( $V_K$ ) bestimmt die mittlere Energie der  $Ar^+$ -Ionen beim Auftreffen auf der Kathode. Diese Energie ist maßgebend für die



Sputterausbeute und die  $\gamma$ -Elektronenemission, welche für die Aufrechterhaltung des Plasmas notwendig sind. Das Plasmapotential  $V_P$  sichert ein Gleichgewicht der das Plasma verlassenden Ionen und Elektronen. Es stellt sich auf einen Wert ein, der das Abfließen von Elektronen verhindert, welche eine viel höhere Beweglichkeit haben als die Ionen. Das Kathodenpotential  $V_K$  ist für den Sputterprozess in mehrfacher Hinsicht von fundamentaler Bedeutung und wird von einer Reihe von Parametern bestimmt: dem Kathodenmaterial (Emissionskoeffizient der Sekundärelektronen), der Gasart und dem Druck, der Targetgeometrie und der Magnetfeldkonfiguration [30]. Das Schwebepotential (auch Floating-Potential)  $V_F$  ist dasjenige Potential, was eine im Plasma befindliche, elektrisch isolierte Fläche annimmt (kein Nettostromfluss). Das Plasma selbst wird durch die Teilchendichten der Ionen  $n_i$  und der Elektronen  $n_e$  und deren Energie (Temperatur) charakterisiert. Der Ionisationsgrad gibt das Verhältnis von geladenen zu neutralen Gasteilchen an. Für das gesamte Plasma gilt Quasineutralität. Die räumliche Ausdehnung des Plasmas mit seinem Potential  $V_P$  wird durch die Magnetfeldkonfiguration der Sputterquelle bestimmt. Signifikant für den Beschuss der wachsenden Schicht mit geladenen Teilchen sind vorrangig ionisierte Gasatome ( $Ar^+$ ) und Elektronen. In Betracht kommen aber auch gesputterte und nachionisierte Si-Atome.

Eine isolierte Elektrode (Substrat, wachsende Schicht) nimmt im Plasma das Floating-Potential  $V_F$  an und ist unter diesen Bedingungen einem Beschuß von geladenen Teilchen aus dem Plasma mit der Energie :

$$\mathbf{E} = \mathbf{e} \times (\mathbf{V}_P - \mathbf{V}_F) + \mathbf{E}_{kin} \quad (1)$$

ausgesetzt. Dabei ist  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Teilchen innerhalb des Plasmas. Ist die Elektrode (Substrat) leitend und kann dieser ein externes Potential  $V_S$  aufgeprägt werden so gilt in diesem Fall analog :

$$\mathbf{E} = \mathbf{e} \times (\mathbf{V}_P - \mathbf{V}_S) + \mathbf{E}_{kin} \quad (2)$$

Die Potentialdifferenz  $V = V_P - V_S$  zwischen Plasma und Substrat bestimmt die mittlere Energie  $E_{ion}$  und  $E_e$  der auf des Substrat treffenden geladenen Spezies (Ionen, Elektronen).

Dies betrifft jedoch nur eine *mittlere* Energie der Spezies. Grundsätzlich sind die Energien breit verteilt und bei gleicher *mittlerer* Teilchenenergie können die Energieverteilungsfunktionen der beteiligten Spezies unterschiedlich sein.

Auf die Energie der neutralen Spezies (Ar, Si) hat die Potentialdifferenz  $V=V_P-V_S$  keinerlei direkten Einfluss. Die mittlere Energie gesputterter Spezies liegt typischerweise im Bereich von 10-30 eV und ist um ein Vielfaches größer als die durch Verdampfung erzeugten. Simulationsrechnungen von Myers et al. [31] über den Teilchentransport während des Magnetron-Sputterprozesses ergaben eine starke Druckabhängigkeit der Energieverteilung bei gleicher mittlerer Energie. Aufgrund von Streuprozessen mit Gasatomen verringert sich der hochenergetische Anteil stark, wenn der Arbeitsdruck steigt. Von Bedeutung für den Schichtwachstumsprozess sind die höherenergetischen Teilchen. In Betracht kommen hier auch an der Kathode reflektierte und neutralisierte Ionen, vorrangig Ionen aus dem Arbeitsgas (Ar). Deren Energie wird wesentlich durch die Potentialdifferenz  $V_K-V_P$  und den Totaldruck bestimmt (Beschleunigung auf die Kathode - Neutralisation - nachfolgende Thermalisierung). Auf dem Weg von der Kathode zum Substrat (Distanz etwa 5-8 cm) werden die Teilchen auf Grund der geringen mittleren freien Weglänge von  $<0.5$  cm bei üblichem Arbeitsdruck der Gasentladung von 0.5 Pa mehrfach gestreut.

Ein Meilenstein in der Weiterentwicklung der Sputterdeposition war die magnetfeldunterstützte Sputterkathode [32]. Die Anordnung eines zum elektrischen Feld orthogonalen Magnetfeldes führt zu einer effektiven Wegverlängerung der  $\gamma$ -Elektronen (Sekundärelektronen) und damit zu einem höheren Ionisationsgrad (Sputter-Magnetron, [33, 34]. Das hat zur Folge, daß deutlich höhere Sputterraten und wesentlich geringere Kathodenbrennspannungen erreicht werden. Letzteres wiederum hat einen Einfluß auf die Energieverteilung der Spezies, und zwar im Sinne einer Verringerung der Teilchenenergie. Die Konfiguration des Magnetfeldes gestattet darüberhinaus, Einfluss auf die räumliche Ausdehnung des Plasmas zu nehmen. Eine Lokalisierung des Plasmas in Targetnähe bewirkt hohe Sputterraten, eine Ausdehnung zum Substrat hin hat einen erhöhten Teilchenbeschuss der wachsenden Schicht zur Folge. Der Fluss geladener Teilchen (Elektronen und Ionen) auf ein Substrat bei einer Magnetron-Sputterdeposition hängt deshalb entscheidend vom magnetischen Feldverlauf der eingesetzten Magnetronquelle ab. Dabei kann man die Magnetronquellen in zwei Kategorien einteilen, deren Charakteristik sich in der Bewegung der Elektronen in inhomogenen Magnetfeldern („balanced“ und „unbalanced“) unterscheidet. Diese Unterscheidung bezieht sich auf die Magnetfeldstärken der inneren und äusseren Magnete einer Magnetronquelle. Im einen Fall verlaufen die Magnetfeldlinien geschlossen zwischen zwei Permanentmagneten. Besitzt hingegen einer der beiden Magnete eine höhere Magnetfeldstärke, so ist dieser bestimmend für den Feldverlauf. Dadurch wird ein Einfluß auf die räumliche Ausdehnung des Plasmas genommen. Dieses Konzept wurde von Window und

Savvides [35] eingeführt. Durch den Einsatz einer sogenannten „unbalanced“ Magnetfeldkonfiguration, bei der sich die Feldlinien von der Magnetronquelle bis hin zum Substrat ausdehnen, ist es möglich einen hohen Teilchenstrom von Elektronen und Ionen auf das Substrat während der Magnetron-Sputterdeposition zu realisieren [36]. Dabei wurde gezeigt, dass eine „unbalanced“ Konfiguration mit einem stärkeren äußeren Magneten (Typ II) zu einer höheren Teilchenstromdichte auf das Substrat führt.

Vom energetischen Standpunkt aus ist der stationäre Sputterprozess sehr ineffizient. Mehr als 90% der zugeführten Energie wird in Wärme umgesetzt, die durch geeignete Targetkühlung abgeführt werden muß. Damit sind der Erzielung hoher Plasmadichten durch hohe dc-Leistungseinkopplung Grenzen gesetzt. Andere Formen der Plasmaanregung sind deshalb von besonderem Interesse. Die Erzielung hoher Plasmadichten durch Impulsanregung [37] liegt nahe. Beim Zerstäuben hochschmelzender Materialien (z.B. gering dotiertes Si) können Aufladungen entstehen, die Mikrobogenentladungen verursachen und makroskopische Strukturdefekte in der Schicht bewirken. Mit der Impulsanregung ist es in einfacher Weise möglich durch asymmetrischen Impulsbetrieb der Kathode Ladungen zu neutralisieren [38-40]. Die Nutzung von Impulsplasmen in der Dünnschichttechnologie entwickelte sich daher in letzter Zeit rasant [41]. Die damit erzielten Ergebnisse an Schichteigenschaften [41] sind sehr vielversprechend. Die plasmaphysikalischen Prozesse jedoch sind allerdings wegen ihrer hohen Komplexität noch weitgehend unverstanden.

Für den Energieeintrag aus dem Plasma durch Teilchenbeschuss ist das Produkt aus Teilchenenergie und Teilchenstromdichte der beteiligten Spezies bestimmend. Die Teilchenenergie ihrerseits wird wie oben gezeigt durch die entsprechenden Potentiale  $V_P$ ,  $V_K$  und  $V_S$  bestimmt, während die Teilchenstromdichte im wesentlichen mit den Teilchendichten im Plasma verknüpft ist. Vor diesem Hintergrund erfolgt in Kap. 4.1 zunächst eine umfangreiche Charakterisierung des gepulsten dc Magnetron-Sputterprozesses, um eine Abschätzung für die auftretenden Potentiale und Teilchendichten zu erhalten.



## 3 Experimentelles

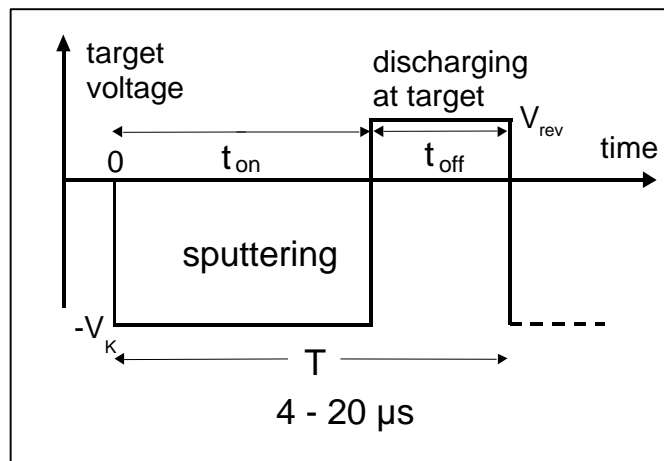
### 3.1 Gepulste dc Magnetron-Sputterdeposition

Die Versuche wurden in einer Clusteranlage mit speziell für Sputterdepositionen konstruiertem Rezipienten durchgeführt. Für das Vakuumpumpsystem wurde in Hinblick auf absolute Ölfreiheit zunächst eine Cryopumpe on-board 8F(CTI) ausgewählt, die dann später durch eine Turbopumpe TW 1600 mit Vorpumpe EcoDry (Leybold) ersetzt wurde. Beide Pumpsysteme garantieren die volle Saugleistung während des Sputterbetriebes. Ein zusätzliches mit flüssigem Stickstoff betriebenes Baffle sorgt direkt in der Depositionskammer für eine hohe Saugleistung von Wasserdampf. Damit wird ein (Basis-) Restgasdruck von  $\leq 2 \cdot 10^{-7}$  mbar erreicht, der auch während des Sputterbetriebes nahezu sichergestellt ist.

Als Arbeitsgas wurde für die Depositionen ausschließlich Ar mit einer Reinheit von 99,999% verwendet. Der Gaseinlaß erfolgt über Massenflußregler (MKS) mit Regelung auf konstanten Absolutdruck (kapazitiver Absolutdruckaufnehmer MKS Baratron mit Steuergerät MKS 647). Die konzentrische Magnetron-Sputterquelle A340 (AJA Intern.) ist hängend montiert mit einem Target-Substrat Abstand von 75 mm. Das Magnetfeld wurde durch entsprechende Anordnung einzelner Permanentmagnete (Material: seltene Erden) im “unbalanced” Typ II [35] konfiguriert. Auf dem äußeren Ring befindet sich eine Vielzahl starker Permanentmagnete, im Zentrum einer. Als Target wurde ausschließlich ein nominell undotierter Floatzone Si-Wafer verwendet. Die Targetdimensionen sind  $\varnothing 102 \times 6$  mm.

Die Substrate befinden sich auf einem metallischen Träger, der den Transport in der Vakuumanlage sicherstellt. Eingearbeitet ist ein hohl liegender Si-Wafer, auf dem die Substrate mit Metallspangen geklemmt werden. Dieser Kontakt führt auch das Substratpotential. In der Depositionskammer wird der Träger auf einen Substrattisch abgesetzt. Dieser Substrattisch übernimmt die Funktion der Substratheizung und der Zuführung des Substratpotentials. Die Heizung erfolgt durch Halogenlampen. Bei der Temperatureichung kam ein kommerzieller “Si-Eichwafer” mit integrierten Thermoelementen (SensArray Corp.) zur Anwendung. Zur Homogenisierung der Temperaturverteilung auf dem Substrat rotiert der Substraträger während der Deposition.

Als Stromversorgung der Sputterquelle wurde der Plasmagenerator RPG-100 (ENI) gewählt. Dieses Gerät wurde im dc-Betrieb sowie im asymmetrischen puls dc-Betrieb eingesetzt. Asymmetrisch bedeutet, dass das Target innerhalb einer Periodendauer  $T = t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$  für die Zeit  $t_{\text{on}}$  auf Kathodenpotential  $V_K$  geschaltet wird und während der Zeit  $t_{\text{off}}$  auf einem konstanten positiven Potential von  $V_{\text{rev}} = +38 \text{ V}$  liegt. Die Pulsfrequenz ist stufenlos variabel im Bereich von 50-250 kHz bei einem Tastverhältnis  $\Psi = t_{\text{on}} / T \geq 0.6$ . Abb. 3 stellt schematisch den Kathodenspannungsverlauf bei Impulsbetrieb des Plasmagenerators dar.



**Abb. 3**

Schematischer Zeitverlauf des Kathodenpotentials während einer einer Pulsperiode  $T = t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ .

Der zeitliche Kathodenspannungs- und Stromverlauf  $V_K(t)$  und  $I_K(t)$  wurde mit einem Digitaloszilloskop THS 720A erfasst. Zur Anwendung kamen dabei ein Tastkopf P5200 und eine Stromzange AM 503B (alles Tektronix), die in der Spannungszuführung unmittelbar an der Magnetron-Sputterquelle positioniert wurden. Durch oszillographische Messung des Zeitverlaufs von  $V_K(t)$  und  $I_K(t)$  wurde die vom Generator an die Magnetronquelle abgegebene Verlustleistung  $P(t) = I_K(t) \cdot V_K(t)$  bestimmt und daraus die mittlere Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  durch numerische Integration bestimmt :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T} \cdot \int_0^{t_{\text{on}}} V_K(t) \cdot I_K(t) dt \quad (3)$$

Die nach diesem Verfahren bestimmte mittlere Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  wurde im weiteren in allen Experimenten als Bezugsgröße verwendet.

### 3.2 Plasmadiagnostik

Die Charakterisierung des Plasmas hinsichtlich der elektrischen Plasmaparameter erfolgte mittels Langmuir-Sondenmessungen. Dazu wurde ein neuartiges Meßsystem der Fa. HIDEN eingesetzt, welches zeitaufgelöste Messungen gestattet. Das System arbeitet nach dem “sample and hold”-Verfahren. Die Zeit für die Erfassung eines Meßpunktes liegt unter 100 ns. Die minimale Schrittweite für die Spannung beträgt 25 mV. Die Synchronisation der Sondenmessung erfolgte mit der Triggerimpulsflanke des Plasmagenerators bei  $t_{on}=0$ . Allerdings läßt der integrierte Verzögerungsgenerator nur minimale Zeitintervalle von 1  $\mu$ s zu, so daß die zeitaufgelösten Messungen nur mit diesem Zeitinkrement erfolgen konnten. Der Spannungsbereich für die Aufnahme der IU-Kennlinie wurde zu –80 bis +70 V gewählt. Jeder Messpunkt ist der Mittelwert von 10 akkumulierten Messungen. Der letzte aufgenommene Meßpunkt erfolgt nach Ablauf der Periodendauer und entspricht damit dem ersten Meßpunkt.

Mechanisch ist die Sonde als Einspitzensonde aufgebaut, die schwenk- und höhenvariierbar ist. Damit ist der Bereich unter dem Target in z-Richtung voll und durch Schwenken nur in radialer Richtung erfaßbar. Wegen der rotationssymmetrischen Sputterquellengeometrie kann damit das Plasma vollständig orts aufgelöst charakterisiert werden.

Bei der verwendeten Sonde handelt es sich um Wolframdraht  $\varnothing$  0.15 x 10 mm. Maßgebend für zuverlässige IU-Sondenkenlinien ist eine konstant bleibende Fläche der Sonde. Bei der Charakterisierung von Sputterplasmen ergibt sich ein Problem aufgrund der stetigen Beschichtung der Sonde mit gesputtertem Targetmaterial. Bei den durchgeführten Messungen erwies sich das jedoch von untergeordneter Bedeutung, wie die Reproduzierbarkeit aufeinanderfolgender Messungen bewies. Ein “Reinigungssputtern” der Sonde (hohes negatives Potential für die Dauer einiger Sekunden) vor jeder IU-Messung war völlig ausreichend für sehr gut reproduzierbare Ergebnisse (vgl. z.B auch erste und letzte Messung einer zeitaufgelösten Serie). Günstig wirkt sich sicher hier die Hochohmigkeit des gesputterten Silizium-Materials aus.

### 3.3 Probenpräparation

#### I) Substrat

Bei konstanten Prozessparametern wurden in einem Depositionsvorgang jeweils Si-Schichten auf unterschiedlichem Substratmaterial abgeschieden, um die Schichteigenschaften auf verschiedenen Substraten vergleichen zu können. Es wurden die folgenden Substrate verwendet : Glas (Corning 1737), Quarz (Heraeus Suprasil 1) und c-Si-Wafer (p-Typ(B), 10-20  $\Omega\text{cm}$ , {100}). Vor der Deposition erfolgte eine 20 min. Ultraschallreinigung der Glas- und Quarzsubstrate in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:1) und unmittelbar vor dem Einschleusen in die Vakuumanlage wurden die Substrate mit trockenem  $\text{N}_2$  abgeblasen. Die Reinigung der c-Si-Wafer erfolgte durch den Standardprozess nach Kern [42]. Weiterhin wurden auch ganzflächig metallisierte Substrate verwendet. Als Metallisierung wurde ein Schichtsystem aus 50 nm Ti + 70 nm Mo verwendet. Die Ti-Zwischenschicht hat die Funktion eines Haftvermittlers zwischen Substrat und Mo. Mo wurde im Hinblick auf seine bewährten Kontakteigenschaften in Si-Solarzellen ausgewählt. Die Metallisierung erfolgte durch dc-Magnetronspütern in Ar-Atmosphäre bei  $P=1\text{kW}$  in einer separaten Depositionsanlage. Zur Untersuchung des Schichtwachstums auf Glas bei externer Änderung des Substratpotentials  $V_s$  wurden zusätzlich Glassubstrate durch eine Maske, die Teile der Glasoberfläche bedeckte, partiell mit Mo beschichtet. Mit dieser partiellen Mo-Beschichtung wurde das Substratpotential der Glassubstrate definiert.

#### II) Prozessparameter

Die Substrate wurden, wie oben beschrieben, durch ein automatisiertes load-lock-System in die Depositionskammer eingeschleust. Vor Beginn der Abscheidung wurde die Depositionskammer auf einen Basisdruck von  $p=2 \times 10^{-5}$  Pa evakuiert. Vor der eigentlichen Schichtabscheidung erfolgte eine Entfernung der Oberflächenbelegung des Targets durch 300 s Sputtern bei  $\langle P \rangle = 500$  W und  $f=150$  kHz. Die Si-Schichten wurden dann in Ar-Atmosphäre bei einem Arbeitsdruck von  $p=6 \times 10^{-1}$  Pa abgeschieden. Als wesentliche Prozessparameter wurde die Substrattemperatur ( $T_s=25^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  und  $470^\circ\text{C}$ ), das Substratpotentials  $V_s$  und die Plasma-Pulsfrequenz  $f$  variiert. Darüber hinaus wurden Präparationen bei konstantem  $T_s$ ,  $V_s$  und  $f$  unter Variation von  $\Psi$  durchgeführt. Die mittlere



Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  wurde bei gepulster Plasmaanregung ( $f$ ,  $t_{\text{off}}$ ) nach dem in Kap. 3.2 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Einen Überblick über die Prozessparameter der in Kap. 4 charakterisierten Probenserien gibt die folgende Zusammenstellung :

*a) Variation des Substratpotentials  $V_s$*

$T_s$ [°C]	$\langle P \rangle$ [W]	$f$ [kHz]	$V_s$ [V]
300	440	0	- 70, -50, -40, -30, -25, 0, + 50
400	440	0	- 100, -60, -50, -40, -30, 0, + 50
400	440	100	- 100, -70, -50, -30, 0, + 50
470	440	0	- 100, -50, -30, 0

*b) Variation der Pulsfrequenz  $f$*

$T_s$ [°C]	$\langle P \rangle$ [W]	$V_s$ [V]	$f$ [kHz]
25	500, 1000	$V_F$	0, 50, 100, 150, 250
25	90 – 1200	0	0, 50, 150, 250
450	90 – 1300 500	0	0, 50, 150, 250 0, 70, 100, 150, 200, 250

### 3.4 Probencharakterisierung

Die folgenden Methoden wurden zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften von Si Schichten, die mit gepulster dc Magnetron-Sputterdeposition präpariert wurden, eingesetzt. Die damit erhaltenen Ergebnisse und deren Interpretation sind im Kap. 4 zu finden.

#### *Raman-Spektroskopie*

Raman-spektroskopische Untersuchungen, die eine qualitative Bestimmung des relativen Anteils von kristallinen und amorphen Si-Phasen der Schichten erlauben, wurden mit einem kommerziellen Raman-Spektrometer (Dilor/ISA Labram 010) unter Verwendung eines unpolarisierten HeNe Lasers (Anregungswellenlänge in Luft  $\lambda_{\text{exc}}=632.8$  nm, Ausgangsleistung 7 mW) durchgeführt. Der fokussierte Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca.  $1\mu\text{m}$  wurde durch Neutralfilter abgeschwächt, um eine unerwünschte Rekristallisation der amorphen Anteile in der Probe zu vermeiden. Die spektrale Auflösung des Raman-Spektrometers beträgt  $\approx 1\text{ cm}^{-1}$ . Die sogenannte Ramankristallinität  $X_C$ , ein Maß für den kristallinen Volumenanteil, wurde aus dem Verhältnis der integrierten Intensitäten der kristallinen und amorphen Beiträge nach dem in [43] beschriebenen Verfahren bestimmt.

#### *Röntgenbeugung (XRD)*

Zur Bestimmung der Kristallitorientierungen und -größen erfolgte eine röntgenographische Untersuchung der Schichten mit einem konventionellen Pulverdiffraktometer (URD 6) bei 40 kV  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung in  $\theta$ - $2\theta$  Geometrie. Die Untersuchungen wurden am Institut für Kristallzüchtung (IKZ) in Berlin durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden bei Rotation der Proben um die Oberflächennormale aufgenommen. Für die Charakterisierung der Schichtstruktur wird in dieser Arbeit die folgende Nomenklatur zur Indizierung von Netzebenen und Richtungen in einem kubischen Kristall verwendet [44] : Die Beugungsreflexe und Netzebenen werden mit  $(hkl)$  und kollektiv mit  $\{hkl\}$  bezeichnet. Die dazugehörigen Richtungen (Oberflächennormalen) werden mit  $[hkl]$ , bzw. kollektiv mit  $\langle hkl \rangle$  bezeichnet.

*Raster-Elektronenmikroskopie (REM)*

Orientierende Untersuchungen zur Schichtmorphologie wurden mit einem Raster-Elektronenmikroskop (Hitachi S-4100) mit kalter Feldemissionskathode durchgeführt. Mit diesem Elektronenmikroskop kann bei einer Elektronenenergie von 30 keV eine maximale Auflösung von 1.5 nm erreicht werden. Detailliertere Untersuchungen der Mikrostruktur erfolgten mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

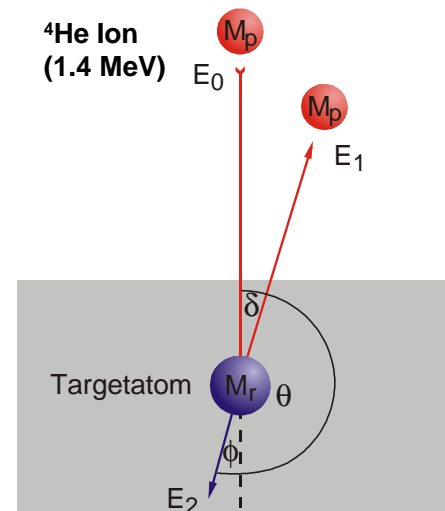
*Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

Weitergehende Untersuchungen zur Mikrostruktur gesputterter kristalliner Siliziumschichten wurden am Verbundlabor für hochauflösende Elektronenmikroskopie der Universität Erlangen-Nürnberg in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Mikrocharakterisierung durchgeführt. Die Probencharakterisierung erfolgte mit konventioneller TEM im Beugungskontrast (Philips CM 30).

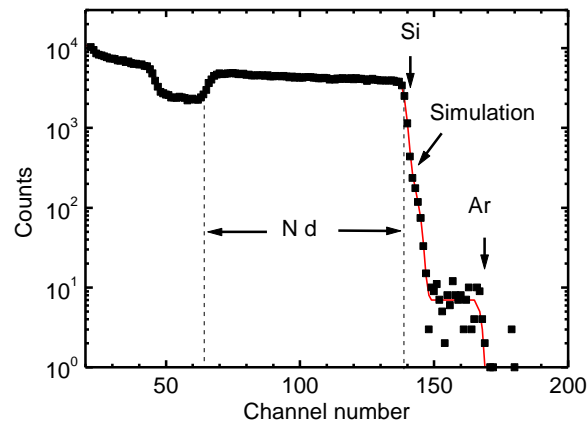
*Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche analytische Untersuchungen von gesputterten Si-Schichten mit Rutherford-Rückstreu-Experimenten [45, 46] unternommen, die in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben sind. Daher werden die wesentlichen Merkmale der Methode an dieser Stelle kurz beschrieben. Die RBS-Methode basiert auf einem Beschuss der Probe mit hochenergetischen (1.4 MeV)  $^4\text{He}$ -Ionen. Die  $^4\text{He}$ -Projekte werden dabei an in der Probe vorhandenen Targetatomen (z.B. Si oder Ar) der Masse  $M_r$  elastisch zurückgestreut (Abb. 4). Unter einem vorgegebenen Rückstreuwinkel  $\delta$  wird die Energie der rückgestreuten  $^4\text{He}$ -Projekte detektiert.

Mit dieser Methode wurden eine Vielzahl von Schichten am Tandetron Beschleuniger JULIA der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit 1.4 MeV  $^4\text{He}$  Ionen untersucht. Ein typisches RBS-Spektrum (aufgetragen über der Kanalnummer) einer gesputterten Si Schicht, der eine erhöhte Ar-Konzentration aufweist, ist in Abb. 5 zu sehen.



**Abb. 4** Prinzip von RBS

**Abb. 5**

Typisches RBS-Spektrum (und Simulation) eines Ar-haltigen Si-Schicht mit atomarer Flächendichte N-d.

Aus diesem Spektrum kann anhand der Höhe des Rückstreusignals bei hohen Energien (Kanäle 140-170) die Ar-Konzentration in Si Schichten bestimmt werden. Die mit der RBS-Methode untersuchten gesputterten Si Schichten, wurden auf metallisierten c-Si Substraten (50 nm Ti + 70 nm Mo) abgeschieden (s. Kap. 3.3).

#### *Elastische Rückstoßanalyse mit hochenergetischen Schwerionen (ERDA)*

In Ergänzung zur RBS-Analytik wurden an einigen Proben weitergehende Untersuchungen mit HI-ERDA (Heavy-ion elastic recoil detection analysis), im folgenden kurz ERDA genannt, vorgenommen. Im Unterschied zu RBS werden bei der ERDA schwere energetische Ionen auf einen Festkörper geschossen und die Zahl und die Energie der aus der Probe herausgestreuten Atome unter einem festen Winkel gemessen. Damit ist eine Analytik von Kontaminationen in gesputterten Si-Schichten bis zu einer Nachweisgrenze von 0.005 at% möglich.

#### *Sekundär-Ionen Massenspektrometrie (SIMS)*

Mit der Sekundär-Ionen Massenspektrometrie [47] (Cameca IMS 6F) wurde zusätzlich die Tiefenverteilung von Sauerstoff in einigen ausgewählten Si-Schichten untersucht.

#### *Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)*

Um Informationen über Grenzfläche zwischen der Si-Schicht und dem unterliegenden Substrat zu erhalten, wurde die Auger-Elektronen-Spektroskopie [47] eingesetzt, die aufgrund der kurzen mittleren freien Weglänge der Auger-Elektronen im Festkörper eine gute Tiefenauflösung von wenigen Nanometern besitzt.

*Elektronenspinresonanz (ESR)*

Zur Analytik von strukturellen Defekten in gesputterten Siliziumschichten in Form von ungesättigten Silizium-Silizium Bindungen (dangling bonds) wurde Experimente mit einem kommerziellen ESR-Spektrometer (Bruker Elexsys 580) durchgeführt. Dazu wurden auf Quarzsubstraten abgeschiedene Si-Schichten verwendet.

*Infrarotspektroskopie (FTIR)*

Untersuchungen der Schichten im infraroten Spektralbereich erfolgten mit einem FTIR-Spektrometer (Perkin-Elmer System 2000). Die atomar-chemische Struktur der Schichten spiegelt sich unter anderem in den optischen Eigenschaften wider. In dem untersuchten Spektralbereich zwischen Wellenzahl  $\omega=8000\text{ cm}^{-1}$  und  $\omega=450\text{ cm}^{-1}$  waren die Schichten absorptionsfrei. Die Reflexionsspektren von Si-Schichten auf Mo-beschichteten Substraten wurden gegen eine unbedeckte Mo-Schicht als Referenz vermessen und zeigten eine durch die optische Weglänge  $n \cdot d$  geprägte oszillatorische Struktur, aus deren Extremstellen das Produkt  $n \cdot d$  bestimmt wurde.

*Profilometrie*

Die geometrische Dicke  $d$  der Si-Schichten wurde profilometrisch mit einem Profilometer (Tencor P-10 Surface Profiler) bestimmt und war mit einem statistischen Fehler von bis zu 10% behaftet.



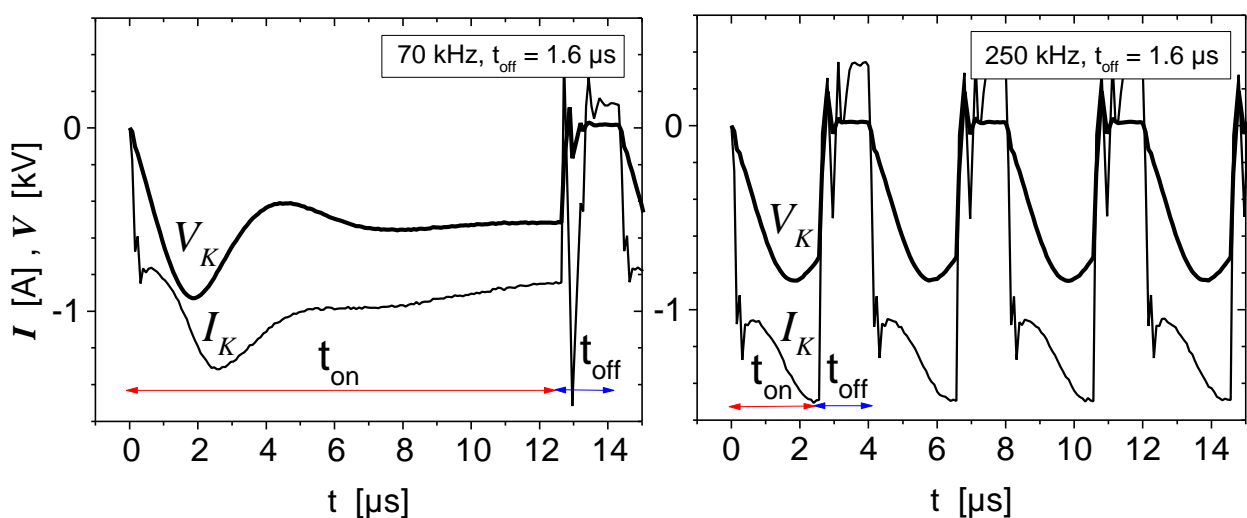
## 4 Ergebnisse

### 4.1 Prozesscharakterisierung

Für eine Interpretation der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Abscheidebedingungen während der gepulsten dc Magnetron-Sputterdeposition wurde eine umfassende Prozesscharakterisierung durchgeführt. Dazu wurden die für ein Teilchenbombardement während des Abscheideprozesses relevanten physikalischen Randbedingungen an der Kathode und im Plasma durch elektrische Messungen charakterisiert. Das Ziel der Untersuchungen war, externe Prozessparameter, wie z.B. die Pulsfrequenz  $f$  oder die eingestellte Plasmaleistung  $P$  auf interne Parameter, wie z.B. das Plasmapotential  $V_p$  oder die Ionendichte  $n_i$  zurückzuführen. Aufgrund der Pulsanregung ergab sich die Notwendigkeit von zeitaufgelösten Messungen.

#### 4.1.1 Externe Prozessparameter

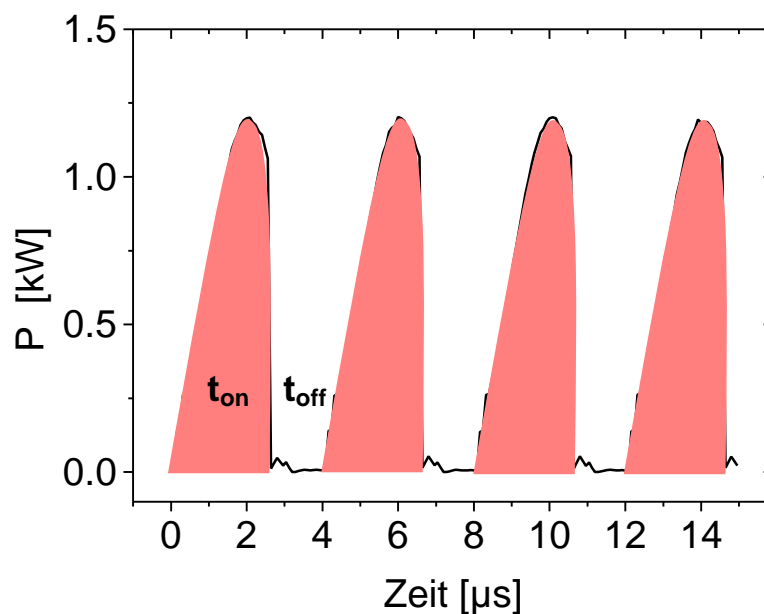
Mit der Magnetronquelle als Last (Sputterbetrieb) werden an der Kathode folgende typischen Zeitverläufe des Kathodenpotentials  $V_K$  und des Kathodenstroms  $I_K$  gemessen (Abb. 6).



**Abb. 6**

Zeitverläufe des Kathodenpotentials  $V_K$  und des Kathodenstroms  $I_K$  bei  $t_{off}=1.6 \mu s$  für  $f=70 \text{ kHz}$  (links) und  $f=250 \text{ kHz}$  (rechts). Die mittlere Plasmaleistung beträgt  $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$  und der Druck  $p_{Ar}=6 \mu \text{ bar}$ .

Auf Grund zeitlich variierender Plasmaimpedanz und einer kapazitiven Last, bedingt durch den Aufbau der Sputterquelle, erreichen das Kathodenpotential und zeitlich etwas nacheilend auch der Kathodenstrom einen Scheitelwert. Danach pegeln sich beide Werte auf einen zeitlich nahezu konstanten Wert ein. Die Scheitelwerte der Kathodenspannung verringern sich mit zunehmender Frequenz signifikant, während die Stromscheitelwerte davon weitgehend unbeeinflusst bleiben. Nach Ablauf der Zeit  $t_{\text{on}}$  schaltet der Generator die Ausgangsspannung auf „reverse voltage“, die mit +37 V registriert wird. Die Einschwingvorgänge sind auf die kapazitiven Anteile der Last (Magnetronquelle/Rezipient) zurückzuführen. Der am Plasmagenerator einstellbare Regelmodus „Leistung“ oder „Strom“ hat auf diese Zeitverläufe qualitativ keinen Einfluß. Die vom Generator an die Magnetronquelle abgegebene Verlustleistung  $P(t)=I_K(t) \cdot V_K(t)$  wurde durch oszillographische Messung des Zeitverlaufs von  $I(t)$  und  $V(t)$  (Abb. 6) erfasst und ist in Abb. 7 exemplarisch für  $f=250 \text{ kHz}$  und  $t_{\text{off}}=1.6 \text{ }\mu\text{s}$  dargestellt.



**Abb. 7**

Zeitlicher Verlauf  $P(t)=I(t) \cdot V(t)$  der in das Plasma eingekoppelten elektrischen Verlustleistung ( $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$ ) bei  $f=250 \text{ kHz}$  und  $t_{\text{off}}=1.6 \text{ }\mu\text{s}$ .

Während  $t_{\text{on}}$  erfolgt eine pulsförmige Leistungseinkopplung in das Plasma. Charakteristisch für die gepulste dc-Plasmaanregung ist dabei, dass bei mittleren Leistungen  $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$  Spitzenleistungen im Bereich von  $> 1 \text{ kW}$  auftreten. Während  $t_{\text{off}}$  wird keine nennenswerte Leistung in das Plasma eingekoppelt.

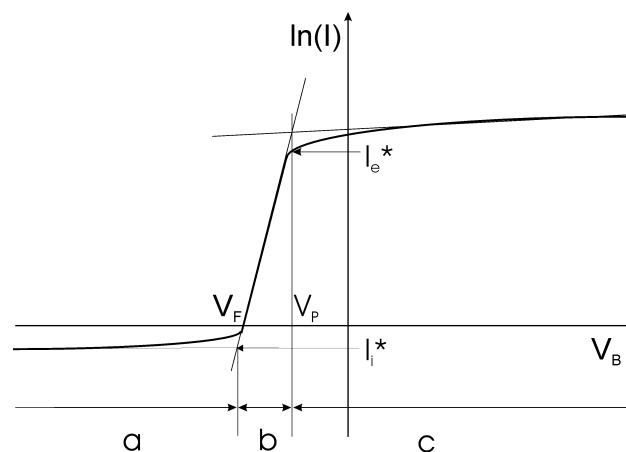


Diese Ergebnisse lassen hinsichtlich der Plasmaeigenschaften zwei Gedanken aufkommen:

- a) bewirkt die kurzzeitig hohe Leistungseinkopplung tatsächlich auch einen höheren Ionisationsgrad gegenüber dem äquivalenten dc-Plasma?
- b) Wirkt sich der steile Spannungsanstieg  $dV_k/dt$  auf die Elektronen aus? Werden heiße Elektronen zu Beginn von  $t_{on}$  generiert?

#### 4.1.2 Interne Prozessparameter

Die von Langmuir eingeführte Einsondenmessung stellt eine einfache Messtechnik zur elektrischen Charakterisierung von Plasmen dar. Die Methode wird ausführlich in der Literatur beschrieben [48, 49]. Aus der IU-Sondenkennlinie können nach der auf Langmuir zurückgehenden und mehrfach weiterentwickelten Sondentheorie die Plasmaparameter: Ionendichte  $n_i$ , Elektronendichte  $n_e$ , Elektronentemperatur  $T_e$  und das Plasmapotential  $V_P$  bestimmt werden. Aus der Messung selbst ergibt sich unmittelbar auch das Floatingpotential  $V_F$ . Die Auswertung der Sondenkennlinien erfolgte mit der von HIDEN gelieferten Originalsoftware ESPoft und wird nachfolgend kurz schematisch erläutert. Die Strom-Spannungskennlinie gliedert sich in 3 charakteristische Abschnitte (Abb. 8): **(a)** den Bereich des Ionensättigungsstromes  $I_i^*$ , **(b)** einen Übergangsbereich des Elektronenanlaufstromes und **(c)** den Bereich des Elektronensättigungsstromes  $I_e^*$ .



**Abb. 8**

Schematische Darstellung einer Einzel-Sondenkennlinie.

Eine Auswertung der Kennlinien in den Bereichen (a), (b) und (c) ermöglicht die Ermittlung der Ionendichte  $n_i$ , der Elektronentemperatur  $T_e$ , der Elektronendichte  $n_e$  und des Plasmapotentials  $V_P$ .

#### 4.1.2.1 Verfahren der Kennlinienauswertung

Eine theoretische Beschreibung für die Sammlung des Ionensättigungsstromes mittels Sondenmessungen wurde von Laframboise entwickelt und ist in [50] zusammengefasst. Der auf die aktive Sondenfläche  $S$  fließende Ionensättigungsstrom  $I_i^*$  beträgt [49]

$$I_i^* = 0.6 \cdot n_i \cdot e \cdot S \cdot \sqrt{T_e / m_i} \quad (4)$$

Das Entscheidende hierbei ist, dass der Ionensättigungsstrom  $I_i^*$  nicht von der Ionentemperatur  $T_i$  sondern von der Elektronentemperatur  $T_e$  abhängig ist. Daher erhält man bei Kenntnis der Elektronentemperatur  $T_e$  aus dem Ionensättigungsstrom die ***Ionendichte***  $n_i$ . Außerdem erhält man in diesem Bereich der Sondenkennlinie das ***Floatingpotential***  $V_F$  für einen verschwindenden Sondenstrom  $I(V_B=V_F)=0$  ganz einfach durch den Schnittpunkt mit der Abszisse.

Ist das Sondenpotential größer als das Floatingpotential,  $V_B > V_F$ , so kommt man in den Bereich des Elektronenanlaufstromes. Der Sondenstrom verhält sich für  $V_B > V_F$  unter der Annahme einer nicht-driftenden Maxwell'schen Energieverteilungsfunktion der Elektronen nach [49] :

$$I(V_B) = I_e^* \cdot \exp[-e \cdot (V_P - V_B) / T_e] \quad \text{für } V_B \leq V_P \quad (5)$$

$$I(V_B) = I_e^* \quad \text{für } V_B \gg V_P \quad (6).$$

In halblogarithmischer Auftragung der Sondenkennlinie erhält man aus dem linearen Anstieg des Sondenstroms  $I(V_B)$  für  $V_B > V_F$  die **Elektronentemperatur**  $T_e$ .

Für  $V_B \gg V_P$  geht der Sondenstrom in Sättigung und wird alleine durch den Elektronensättigungsstrom  $I_e^*$  bestimmt. Der Elektronensättigungsstrom  $I_e^*$  beträgt dabei :

$$I_e^* = S \cdot e \cdot n_e \cdot \sqrt{T_e / 2p m_e} \quad (7)$$

Nach Bestimmung der Elektronentemperatur  $T_e$  erhält man aus dem Elektronensättigungsstrom  $I_e^*$  gemäß Gl. (7) die **Elektronendichte**  $n_e$ . In der halblogarithmischer Auftragung kann zudem das **Plasmapotential**  $V_p$  durch den Schnittpunkt der Tangenten des Elektronenanlaufstromes und des Elektronensättigungsstromes approximiert werden [49]. Ein Abweichen von einer Maxwell'schen Energieverteilungsfunktion, wie es in Sputterplasmen der Fall sein kann, führt dabei zu Fehlern [51] in der Größenordnung von 1-2 % für  $T_e$  sowie in der Größenordnung von 4-5 % für die Teilchendichten.

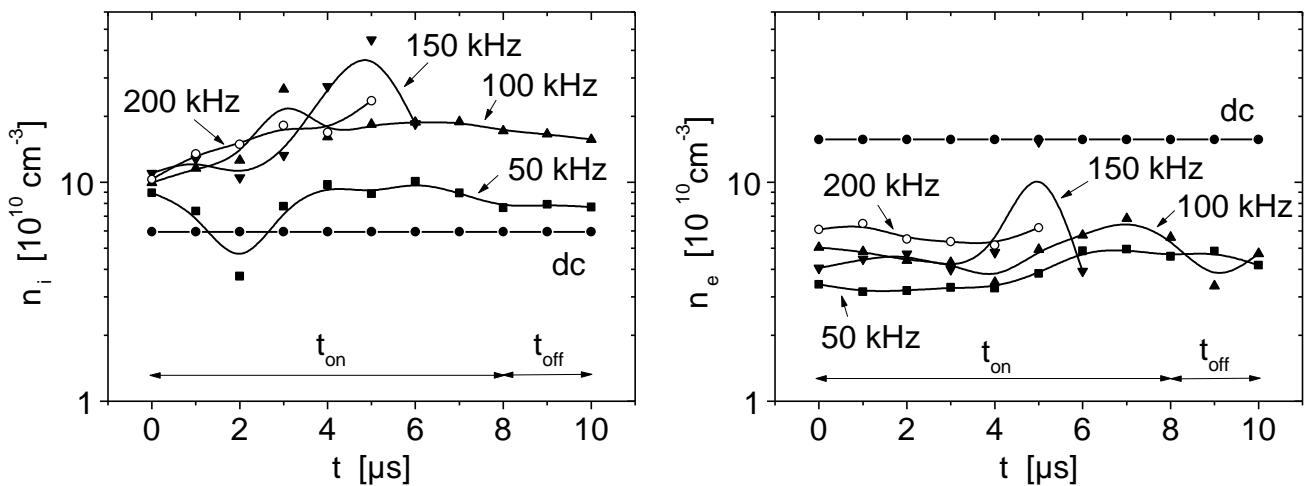
Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Plasmaparameter von charakteristischen Sputterdepositionsparametern wurden für mittlere Plasmaleistungen von  $\langle P \rangle = 100, 200, 500$  W bei Pulsfrequenzen von jeweils 0, 50, 100, 150 und 200 kHz mit  $t_{\text{off}} = 2 \mu\text{s}$  Sondenkennlinien aufgenommen. Die Sonde befand sich im Abstand von 6 cm vom Target. Die Auswertung zur Bestimmung der Plasmaparameter erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren. Ortsaufgelöste Langmuir-Sondenmessungen bestätigten, dass das Plasma einer Magnetronquelle räumlich inhomogen ist. Aufgrund der Zylindersymmetrie der Magnetronquelle wurden die im folgenden vorgestellten Messungen daher über dem Mittelpunkt des Targets durchgeführt. In diesem Sinne sind die aus einer Vielzahl von Messungen ausgewählten Ergebnisse als typisch und charakteristisch für das Impulsplasma zu bewerten.

Nachfolgend werden die aus zeitaufgelösten Langmuir-Sondenmessungen erhalten Ergebnisse der zeitabhängigen Verläufe der Elektronen- und Ionendichte, der Elektronentemperatur und des Plasmapotentials für eine Periodendauer  $T = 1/f$  vorgestellt. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Zeitregime  $t_{\text{on}}$  und  $t_{\text{off}}$  während einer Periodendauer  $T$  sind zur Orientierung für  $f = 100$  kHz jeweils die Zeitintervalle  $t_{\text{on}}$  und  $t_{\text{off}}$  eingezeichnet. Die Ergebnisse beziehen sich auf Experimente bei einer mittleren Plasmaleistung  $\langle P \rangle = 500$  W mit der Pulsfrequenz  $f$  als Parameter.

#### 4.1.2.2 Ergebnisse der Auswertung

##### Ionendichte $n_i$ , Elektronendichte $n_e$

Die Auswertung der Sondenkennlinien bezüglich der zeitlichen Entwicklung der Ionendichten  $n_i$  und der Elektronendichten  $n_e$  bei verschiedenen Pulsfrequenzen ist in Abb. 9 zu sehen.



**Abb. 9**

Zeitliche Entwicklung der Ionendichten  $n_i$  (links) und Elektronendichten  $n_e$  (rechts) in einer gepulsten dc Plasmaanregung ( $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$ ,  $t_{\text{off}} = 2 \mu\text{s}$ ). Parameter ist die Pulsfrequenz  $f$ . Zur Orientierung sind für  $f = 100 \text{ kHz}$  die Zeitintervalle  $t_{\text{on}}$  und  $t_{\text{off}}$  eingezeichnet. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Dichten in einer dc Plasmaanregung  $f = 0 \text{ kHz}$  ( $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$ ) dargestellt.

In Abb. 9 (links) erkennt man, dass die Ionendichten im Plasma in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Das Plasma ist damit den „kalten“ Plasmen zuzuordnen. Es zeigt sich in den Experimenten eine klare Abhängigkeit von der Pulsfrequenz  $f$ . In Bezug auf eine dc Plasmaanregung beobachtet man mit zunehmender Pulsfrequenz ein Ansteigen der Ionendichte um den Faktor 3-5. Bei fester Frequenz ist ein zeitabhängiges Verhalten weniger ausgeprägt. Für  $f = 100 \text{ kHz}$  sind zur Orientierung die entsprechenden Zeitintervalle  $t_{\text{on}}$  und  $t_{\text{off}}$  eingezeichnet. Während  $t_{\text{on}}$  kommt es nur zu einer schwachen Zunahme der Ionendichte. Weiter oben (Abb. 7) wurde gezeigt, dass während  $t_{\text{off}}$  keine externe Leistungseinkopplung in das Plasma stattfindet. Die Langmuir-Sondenmessungen in diesem Zeitintervall ergaben ein bemerkenswertes Ergebnis. Während  $t_{\text{off}}$  wurden ähnlich hohe Ionendichten detektiert wie zu  $t_{\text{on}}$ . Dieses Resultat zeigt, dass das Plasma im hier untersuchten Zeitbereich  $t_{\text{off}} = 2 \mu\text{s}$  ohne externe Leistungseinkopplung weiter existiert. Untersuchungen mit längeren  $t_{\text{off}}$ -Zeiten bis zu

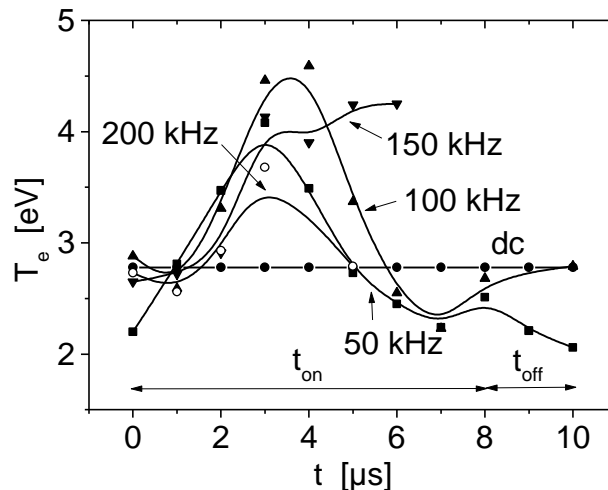
4  $\mu\text{s}$  ergaben eine leicht fallende Tendenz der Ionendichten im Plasma innerhalb von  $t_{\text{off}}$ . Aufgrund der vorhandenen Messergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß bei den durchgeführten Experimenten ( $t_{\text{off}} < 5 \mu\text{s}$ ) das Plasma zu Beginn von  $t_{\text{on}}$  nicht erneut gezündet wird, sondern weiterhin existiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Messungen der Plasmaabklingzeiten von einigen  $\mu\text{s}$  für kalte Plasmen [52].

Die zeitliche Entwicklung der Elektronendichten  $n_e$  bei gepulster Plasmaanregung ( $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$ ) ist in Abb. 9 (rechts) zu sehen. Hier erkennt man, dass auch die Elektronendichten  $n_e$  mit zunehmender Pulsfrequenz anwachsen. Die ermittelten Elektronendichten  $n_e$  sind dabei in gepulsten Plasmaanregungen geringer als in einer dc Plasmaanregung gleicher mittlerer Plasmaleistung. Vergleicht man die zeitliche Entwicklung von  $n_i$  und  $n_e$  bei gepulster Plasmaanregung, so wurde zu allen Zeitpunkten  $n_e < n_i$  beobachtet. Für die im Plasma vorhandene räumliche Ladungsverteilung muss die Quasineutralität erfüllt sein. Die experimentellen Ergebnisse mit  $n_e < n_i$  stehen dazu aber nicht im Widerspruch. Denn solange die Quasineutralitätsbedingung für das Raumintegral der Ladungsverteilung erfüllt ist, kann sie für eine lokalen Messung der Ladungsträgerdichten, wie sie eine Langmuir-Sondenmessung darstellt, verletzt sein. Ein möglicher Grund für die lokal unterschiedlichen Ladungsträgerdichten ist die schon oben erwähnte räumliche Inhomogenität des Plasmas einer Magnetronentladung, bei der die Dichte energetischer Elektronen im „confined“ Plasmaring sehr viel kleiner ist als die der Ionen [53]. Aus Untersuchung der optischen Emission in dc-Magnetronplasmen ist bekannt, dass die Elektronendichten im Plasma nichtlinear mit der abnehmender Entladungsleistung sinken [1989 #168]. Führt man die obigen Experimente bei niedrigeren Plasmaleistungen (100, 200 W) durch, so stellt man fest, dass  $n_i$  und  $n_e$  sowohl bei  $f=0$  (dc) als auch bei gepulster Plasmaanregung kleiner werden. Darüber hinaus ergaben die durchgeführten Experimente bei niedrigen Plasmaleistungen, dass sich die Ionen- und Elektronendichten bei gepulster Plasmaanregung nicht mehr signifikant von denen einer dc Plasmaanregung unterscheiden. Die obigen Ergebnisse bezüglich der Frequenzabhängigkeit der Ionen- und Elektronendichten sind somit ein Charakteristikum der gepulsten Plasmaanregung bei hohen Entladungsleistungen.

Neben den Teilchendichten der Elektronen  $n_e$  und Ionen  $n_i$  werden die Eigenschaften des Plasmas von der mittleren Energie der Elektronen bestimmt. Unter der Annahme einer Maxwell'schen Energieverteilungsfunktion ist die Elektronentemperatur  $T_e$  ein Maß für die mittlere Energie der Elektronen. Zeitaufgelöste Messungen von  $T_e$  bei verschiedenen Plasma-Pulsfrequenzen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

## Elektronentemperatur $T_e$

Die aus dem Anstieg des Elektronenanlaufstroms aus den Sondenkennlinien bestimmten Elektronentemperaturen  $T_e$  bei verschiedenen Pulsfrequenzen sind in Abb. 10 dargestellt.



**Abb. 10**

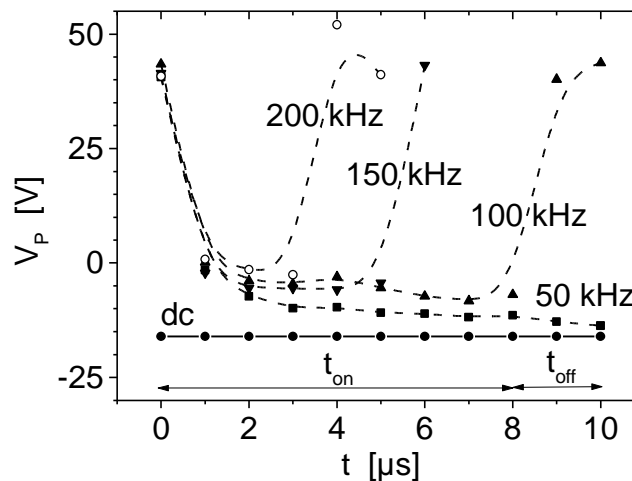
Zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur  $T_e$  in einer gepulsten dc Plasmaanregung ( $\langle P \rangle = 500$  W,  $t_{off} = 2 \mu s$ ). Parameter ist die Pulsfrequenz  $f$ . Zur Orientierung sind für  $f = 100$  kHz die Zeitintervalle  $t_{on}$  und  $t_{off}$  eingezeichnet. Zum Vergleich ist auch  $T_e$  einer dc Plasmaanregung  $f = 0$  kHz ( $\langle P \rangle = 500$  W) dargestellt.

Die Elektronentemperaturen  $T_e$  liegen im Bereich von 2-5 eV was Temperaturen von 24000-60000 K entspricht. Bei gleicher Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  wurde in gepulsten Plasmen im zeitlichen Mittel eine höhere Elektronentemperatur als in einem dc Plasma beobachtet, wie in Abb. 10 zu sehen ist. Während des Zeitintervalls  $t_{on}$  erreicht  $T_e$  nach 3-4  $\mu s$  ein Maximum und fällt danach wieder ab. Dies ist besonders deutlich bei  $f = 100$  kHz zu beobachten. Eine Ausnahme bildet der Fall  $f = 150$  kHz. Für die untersuchten Pulsfrequenzen korreliert dieser Zeitpunkt nicht mit dem jeweiligen Zeitpunkt der höchsten Leistungseinkopplung und wird sehr wahrscheinlich von plasmadynamischen Prozessen bestimmt. Der aus den experimentellen Untersuchungen beobachtete Anstieg der Elektronentemperatur im Zeitintervall  $t_{on}$  kann mit dem Auftreten von heißen Elektronen zu Beginn von  $t_{on}$  in Verbindung stehen, wie in neuesten Untersuchungen [54] vorgeschlagen wird.

Nach Bestimmung der Teilchendichten  $n_i$  und  $n_e$  sowie der Elektronentemperatur  $T_e$  wird abschließend das sich unter gepulster Plasmaanregung einstellende Plasmapotential und dessen Zeitabhängigkeit charakterisiert.

## Plasmapotential $V_P$

Die Ladungsverteilung der Elektronen und Ionen bestimmt gemäß der Poisson-Gleichung das sich im Plasma in Bezug auf äußere Elektroden einstellende Plasmapotential  $V_P$ . Die Bestimmung von  $V_P$  aus den Sondenkennlinien ergab für die gepulste Plasmaanregung bei verschiedenen Pulsfrequenzen folgende zeitliche Entwicklung.



**Abb. 11**

Zeitliche Entwicklung des Plasmapotentials  $V_P$  in einer gepulsten dc Plasmaanregung ( $\langle P \rangle = 500$  W,  $t_{\text{off}} = 2$   $\mu\text{s}$ ). Parameter ist die Pulsfrequenz  $f$ . Zur Orientierung sind für  $f = 100$  kHz die Zeitintervalle  $t_{\text{on}}$  und  $t_{\text{off}}$  eingezeichnet. Zum Vergleich ist auch  $V_P$  einer dc Plasmaanregung  $f = 0$  kHz ( $\langle P \rangle = 500$  W) dargestellt.

Für eine dc-Plasmaanregung ergibt sich aus der Auswertung der Sondenkennlinien ein konstantes, negatives Plasmapotential  $V_P = -16$  V (bezüglich der Wandungen). Im Vergleich dazu beobachtet man für die gepulste Plasmaanregung während  $t_{\text{on}}$  eine stetige Zunahme von  $V_P$  mit steigender Pulsfrequenz. Das Plasmapotential nimmt dabei während  $t_{\text{on}}$  in Abhängigkeit von  $f$  Werte zwischen  $-16$  V  $< V_P < 0$  V an. Die zeitliche Entwicklung von  $V_P$  während einer Periodendauer  $T$  ist sehr gut am Beispiel von  $f = 100$  kHz zu erkennen. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  beginnt die „on“-Zeit und das Plasmapotential fällt innerhalb von 1-2  $\mu\text{s}$  von  $V_P = 30$ -40 V auf  $V_P = 0$  V ab. Danach stellt sich  $V_P$  während  $t_{\text{on}}$  von  $V_P = 0$  V auf  $V_P = -8$  V ein. Nach  $t = 8$   $\mu\text{s}$  beginnt die „off“-Zeit und  $V_P$  steigt innerhalb 1  $\mu\text{s}$  auf Werte von 30-40 V. Nach 10  $\mu\text{s}$  beginnt ein solcher Pulszyklus erneut. Das Ansteigen von  $V_P$  während  $t_{\text{off}}$  liegt in dem asymmetrischen Betrieb des Plasmagenerators begründet. Die Kathode wird in diesem Zeitintervall auf + 37 V geschaltet. Dadurch werden Elektronen aus dem Plasma auf die Kathode abgezogen was ein Anheben von  $V_P$  zu positiveren Werten zu Folge hat [55]. Das

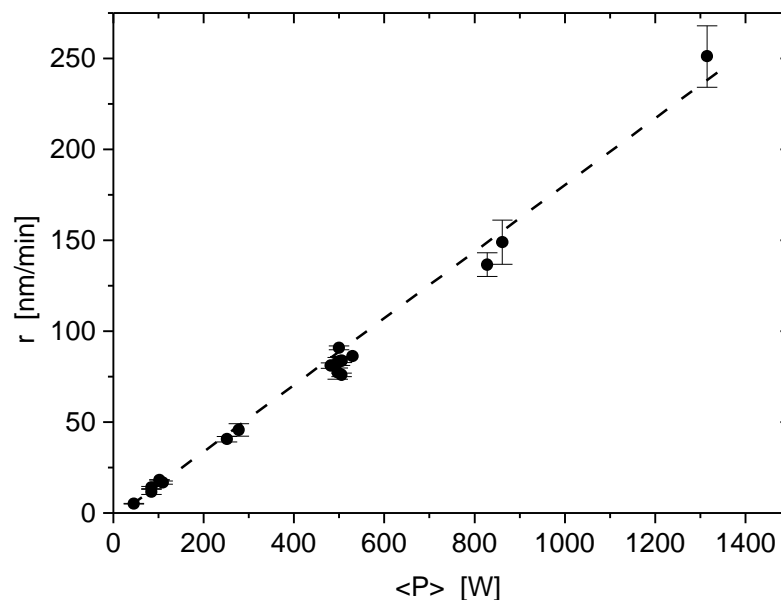
Plasmapotential wird also periodisch von leicht negativen Werten während  $t_{on}$  auf 30-40 V während  $t_{off}$  angehoben. Ein ganz ähnliches Verhalten wird auch bei anderen Pulsfrequenzen beobachtet, wobei wie schon erwähnt  $V_P$  während  $t_{on}$  stetig mit  $f$  zunimmt. Das hier für  $f=0$  beobachtete Auftreten eines negativen Plasmapotentials wurden in neuesten Arbeiten [56] als Charakteristikum einer Magnetron-Plasmaentladung mit einer "unbalanced"-Magnetfeldkonfiguration (Kap. 2.2) interpretiert. Untersuchungen in gepulsten Plasmen unter Variation der Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  haben ergeben, dass  $\langle P \rangle$  im Bereich von 100-500 W einen zu vernachlässigenden Einfluss auf  $V_P$  hat.

Zusammenfassend haben die in Kap.4.1 vorgestellten Experimente zu folgenden Ergebnissen geführt. Die gepulste Plasmaanregung kann man in zwei charakteristische Zeitbereiche  $t_{on}$  und  $t_{off}$  einteilen. Während  $t_{on}$  findet eine pulsförmige Leistungseinkopplung in das Plasma mit Spitzenleistungen  $> 1$  kW bei mittleren Plasmaleistungen von  $\langle P \rangle = 500$  W statt. Die zeitaufgelösten Langmuir-Sondenmessungen zeigen, dass das Plasma auch während  $t_{off}$  im untersuchten Zeitbereich  $t_{off} < 5 \mu s$  weiterhin existiert. Es erfolgt somit ein kontinuierlicher Plasmaprozess mit periodischer Leistungseinkopplung. Ortaufgelöste Sondenmessungen haben ergeben, dass das Plasma einer Magnetronentladung räumlich inhomogen ist. Zur Charakterisierung der Plasmaparameter wurden die Messungen daher in der der Zylindersymmetrie der Entladung entsprechenden Mittenposition durchgeführt. Die Ionendichten  $n_i$  bei einer gepulsten Plasmaanregung liegen in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Es hat sich gezeigt, dass die Dichte der Elektronen und Ionen mit der eingekoppelten Entladungsleistung ansteigt. Bei  $\langle P \rangle = 500$  W beobachtet man bei der gepulsten Plasmaanregung im Vergleich zu einem dc Plasma eine Erhöhung der Ionendichten  $n_i$  mit steigender Pulsfrequenz um den Faktor 3-5. Die Elektronentemperatur liegt in gepulsten Plasmen im Bereich von  $T_e = 2-5$  eV und ist im Vergleich zu einem dc Plasma im zeitlichen Mittel erhöht. Messungen des Plasmapotentials haben ergeben, dass  $V_P$  in dc-Plasmen bei Verwendung der eingesetzten Magnetronquelle negativ ist und  $V_P = -16$  V beträgt. In einer gepulsten Plasmaanregung unterscheidet sich  $V_P$  während  $t_{on}$  und  $t_{off}$  deutlich. Während  $t_{on}$  ist  $V_P$  in einem Bereich von  $-16 \text{ V} < V_P < 0 \text{ V}$  nahezu konstant und wird mit steigendem  $f$  zunehmend positiver. In allen Fällen erfolgt während  $t_{off}$  eine periodischen Anhebung von  $V_P$  auf 30-40 V. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Pulsfrequenz im wesentlichen eine Erhöhung der Ionendichten sowie ein Anstieg des Plasmapotentials zu positiven Werten auftritt.



## 4.2 Deposition von Siliziumschichten in Ar-Atmosphäre

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ergeben sich im Vergleich zum stationären Plasma bei gepulster Plasmaanregung weitere Freiheitsgrade für eine Modifikation der internen Plasmaparameter. Um den spezifischen Einfluss der unterschiedlichen Plasmabedingungen durch Variation externer Prozessparameter auf das Wachstum von amorphen und kristallinen Si-Schichten zu untersuchen, wurden alle nachfolgenden Experimente zunächst ohne reaktive Prozessführung, d.h. ohne Wasserstoffbeimischung durchgeführt. Unter diesen Bedingungen nimmt die Depositionsrate  $r$  linear mit der eingekoppelten mittleren Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  zu (Abb. 12).

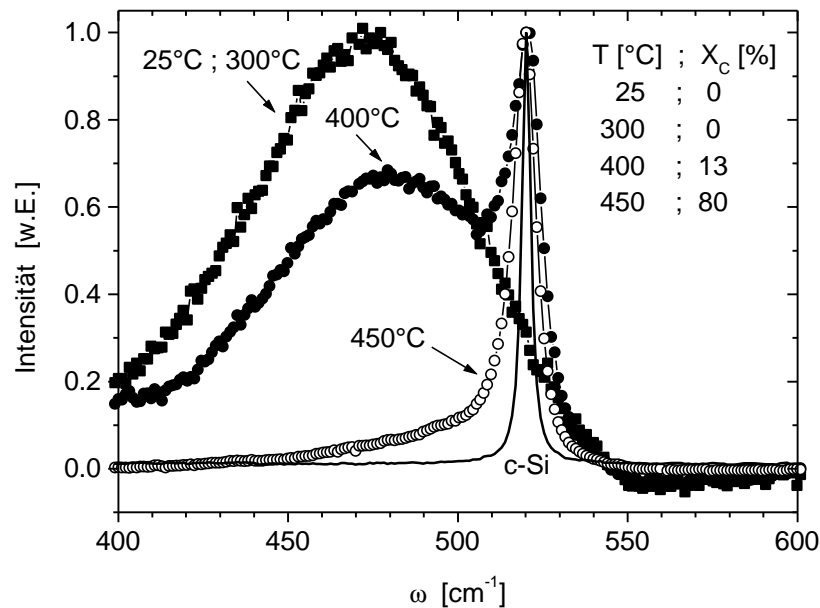


**Abb. 12**

Depositionsrate  $r$  von polykristallinen Si Schichten (pc-Si) als Funktion der eingekoppelten mittleren Plasmaleistung  $\langle P \rangle$ . Die Proben wurden bei einer Substrattemperatur  $T_S=450^\circ\text{C}$  und Pulsfrequenzen  $f$  im Bereich von 0-250 kHz deponiert.

Bei der in Kap. 3.1 beschriebenen Depositionsgeometrie ergibt sich die Depositionsrate  $r$  in Abhängigkeit von der mittleren Leistungsdichte  $\langle P \rangle/A$  zu  $r=14.6 \text{ (nm} \cdot \text{min}^{-1})/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}) \cdot \langle P \rangle/A$ . Dabei ist  $A$  die Targetfläche. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  hat die Abscheidetemperatur auf die Depositionsrate keinen signifikanten Einfluss, so dass man auch für amorphe Si-Schichten eine fast identische Abhängigkeit von  $\langle P \rangle$  wie in Abb. 12 findet. Die Kristallinität der Si-Schichten wird dagegen erheblich durch die Substrattemperatur  $T_S$  beeinflusst. Eine qualitative Charakterisierung der Schichtkristallinität

erfolgte durch Raman-Spektroskopie. Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Raman-Spektren der Si-Schichten ist in Abb. 13 dargestellt.



**Abb. 13**

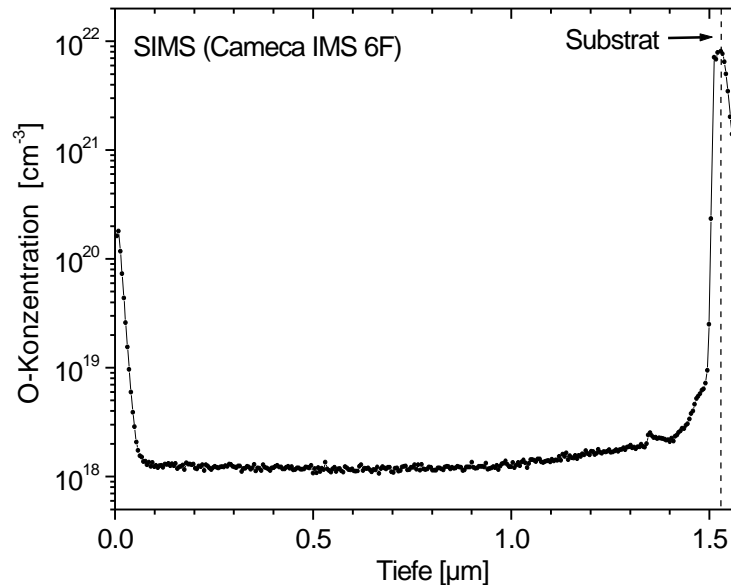
Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}}=632.8$  nm) gesputterter Si-Schichten als Funktion der Substrattemperatur  $T_S$ . Zum Vergleich zeigt die durchgezogene Linie das Spektrum eines kristallinen Si-Wafers (c-Si). Die Spektren sind bezüglich des Maximums der TO-Phononenmode bei  $\approx 480$  cm<sup>-1</sup>, bzw. LO-TO Phononenmode bei  $521$  cm<sup>-1</sup> normiert.  $X_C$  ist der kristalline Volumenanteil (s. Kap.3.4).

Für  $T_S=25^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  erkennt man in den Raman-Spektren deutlich eine breite Intensitätsverteilung um  $\omega=480$  cm<sup>-1</sup>. Dies entspricht einer Verteilung von transversal optischen (TO) Phononenfrequenzen  $\omega$  in amorphem Silizium. Zusätzlich beobachtet man außerhalb des hier gezeigten Wellenzahlbereiches in amorphem Silizium noch andere, breite Intensitätsverteilungen bei  $\approx 160$  cm<sup>-1</sup>,  $\approx 300$  cm<sup>-1</sup> und  $\approx 390$  cm<sup>-1</sup>, die jedoch hier nicht dargestellt sind. Diese können entsprechend transversal akustischen (TA) bei  $\omega \approx 160$  cm<sup>-1</sup>, longitudinal akustischen (LA) bei  $\omega \approx 300$  cm<sup>-1</sup> und longitudinal optischen (LO) Phononen bei  $\omega \approx 390$  cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden [57]. Die Spektren belegen, dass die bei  $300^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Schichten amorph sind (a-Si). Bei  $T_S=400^\circ\text{C}$  beobachtet man im Raman-Spektrum neben der a-Si TO-Phononenbande einen zusätzlichen Beitrag bei  $\omega=521$  cm<sup>-1</sup>, welcher der LO-TO Phononenanregung in einkristallinem Si [58] entspricht und das Einsetzen von kristallinem Wachstum anzeigt. Die Struktur dieser Schichten stellt somit eine Mischphase aus amorphen und kristallinen Bereichen dar. Der kristalline Volumenanteil  $X_C$  der Schicht liegt bei  $X_C \approx 10\%$ . Aus der Plasmadeposition von Si ist bekannt, dass man bei

hohen Wasserstoffverdünnungen Si-Schichten mit kristallinen Körnern der Größenordnung von 10 nm erhält. Diese Art von Si-Schichten wird allgemein als mikrokristallines Silizium,  $\mu\text{c-Si:H}$  [59] bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird durchgehend der Ausdruck pc-Si verwendet, auch in den Fällen, in denen ganz klar amorphe Teilbereiche enthalten sind. Dies ist z.B. bei den in Abb. 13 gezeigten Filmen, die bei  $T_S=400^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden klar der Fall.

Bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  ist der amorphe Anteil im Raman-Spektrum bei  $\omega \approx 480 \text{ cm}^{-1}$  drastisch reduziert und der Si-Film wächst in einer polykristallinen Modifikation. Diese Art von gesputterten Schichten wird als pc-Si bezeichnet. Der kristalline Volumenanteil der Schichten beträgt  $X_C > 80 \%$ . Zum Vergleich ist in Abb. 13 auch die LO-TO Phononenlinie eines Si-Einkristalles (c-Si) bei  $\omega=521 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Die Raman-Spektren der gesputterten pc-Si Schichten werden von der für einkristallines Si charakteristischen Linie bei  $\omega=521 \text{ cm}^{-1}$  dominiert und sind im Vergleich zu c-Si zu kleineren Wellenzahlen asymmetrisch verbreitert. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch Sputtern in wasserstofffreier Atmosphäre pc-Si Wachstum auf Glas ab  $T_S > 450^\circ\text{C}$  stattfindet [60-62]. Dabei weisen auf Glas deponierte pc-Si Schichten eine  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung der Kristallite mit Korngrößen im Bereich von 40 nm auf [60]. Eine Modifikation des pc-Si Wachstums auf Glas kann durch simultanen Ionenbeschuss während der Sputterdeposition erfolgen. Eine aktuelle Arbeit [8] zeigt, dass die Wachstumstemperatur von pc-Si Schichten auf Glas durch Ionenbeschuss herabgesetzt werden kann.

Im Hinblick auf die elektrischen Transporteigenschaften von pc-Si Schichten ist der mögliche Einbau von Sauerstoff von großer Bedeutung. Daher wurde mittels SIMS der Sauerstoffgehalt von pc-Si Schichten, die bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  und  $f=150 \text{ kHz}$  präpariert wurden, analysiert. Das SIMS-Tiefenprofil der Sauerstoffverteilung einer pc-Si Schicht ist in Abb. 14 zu sehen.

**Abb. 14**

Sauerstoff-Tiefenprofil (SIMS) in einer gesputterten pc-Si Schicht auf Mo/Glas ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $f=150\text{ kHz}$ ,  $d=1.6\text{ }\mu\text{m}$ ,  $r=83\text{ nm/min}$ ).

In Abb. 14 erkennt man, dass die Sauerstoffkonzentration  $c_O$  in einem oberflächennahen Bereich von  $\approx 50\text{ nm}$  (links) auf einen konstanten Wert von  $c_O=1\text{--}2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  abfällt, der sich im weiteren Verlauf homogen über das Schichtvolumen fortsetzt. Der Abfall an der Oberfläche ist vermutlich ein Messartefakt, da die SIMS-Messung ohne Metallisierung der Schichtoberfläche durchgeführt wurde. Dies ist eine im Vergleich zu kristallinen Si-Dünnschichten aus der PECVD ungewöhnlich niedrige Konzentration an Sauerstoff [63, 64]. Diese niedrige Sauerstoffkonzentration ist möglicherweise durch die hohe Depositionsrate der pc-Si Schicht von  $83\text{ nm/min}$  sowie durch die hohe Saugleistung des Pumpsystems bedingt. Zum Substrat hin (hier Mo auf Glas) steigt  $c_O$  dann um fast 3 Größenordnungen an, was vermutlich einer Oxidation des Mo-Substrates vor der pc-Si Deposition zuzuschreiben ist. Jedoch kann beim Übergang von Si zu Mo auch eine Matrixänderung während SIMS-Analytik einen ähnlichen Anstieg bewirken. Vergleichende Untersuchungen mit ERDA an weiteren Proben haben bestätigt, dass die Sauerstoffkonzentration in gesputterten pc-Si Schichten typischerweise im Bereich von  $10^{18}\text{ cm}^{-3}$  liegt.

Um die Auswirkungen eines Teilchenbeschusses auf die Struktur von gesputterten Si Schichten zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Wege verfolgt. In Anlehnung an die Resultate der plasmaanalytischen Untersuchungen (Kap.4.1) wurden Si-Schichtpräparationen

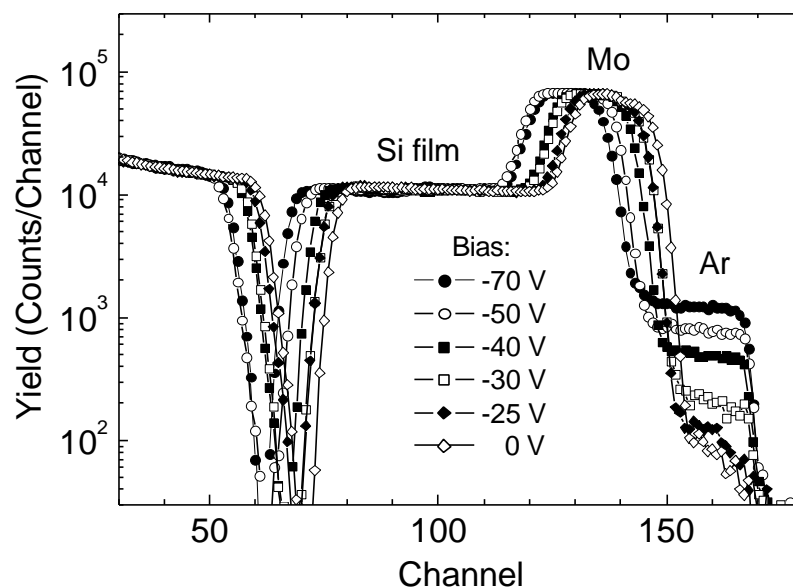
- a) bei konstanter Pulsfrequenz  $f$  unter *Variation des Substratpotentials  $V_S$*  und
- b) bei konstantem Substratpotential  $V_S$  unter *Variation der Pulsfrequenz  $f$*

durchgeführt. Die Untersuchungen der strukturellen Schichtenigenschaften in den Fällen a) und b) wurden dabei sowohl für amorphe (Kap. 4.2.1) als auch für kristalline (Kap. 4.2.2) Si-Schichten durchgeführt. Der Teilchenbeschuss aus dem Plasma (gemäß der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substrat  $V_P - V_S$ ) wird dabei vorwiegend durch die verwendeten Edelgas-Ionen, im vorliegenden Fall  $\text{Ar}^+$ , stattfinden. Es ist bekannt, dass die Kristallinität von Si-Schichten durch den Einbau von Fremdatomen, insbesondere Ar, beeinflusst wird [65]. Da bei Sputterprozessen typischerweise ein partieller Einbau des Prozessgases Ar stattfindet, wurde zunächst die Ar-Konzentration der Schichten mittels Rutherford Backscattering (RBS) analysiert. Diese Methode wurde gewählt, da bei Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) wegen der Interferenz von  $^{40}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ca}$  und der starken Unterschiede der Empfindlichkeitskoeffizienten erhebliche Probleme für den Nachweis von Ar entstehen.

### 4.2.1 Amorphe Si-Schichten

#### a) Variation von $V_S$ ( $f=\text{const.}$ )

Um zunächst den einfachsten Fall, den Ar-Einbau in a-Si, zu untersuchen, wurde eine systematische Variation des Substratpotentials bei konstanten Depositionsbedingungen ( $f=0$ ,  $T_S=300^\circ\text{C}$ ,  $r=75\text{ nm/min}$ ) durchgeführt.

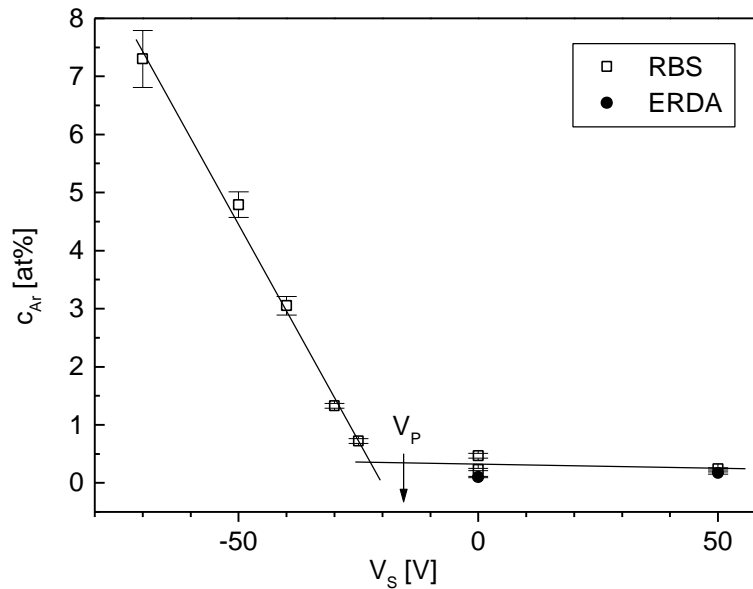


**Abb. 15**

RBS-Spektren von a-Si Schichten auf metallisierten Si-Substraten (c-Si + 70 nm Mo) als Funktion des Substratpotentials  $V_S$  ( $f=0$ ,  $T_S=300^\circ\text{C}$ ,  $r=75\text{ nm/min}$ ).

Abb. 15 zeigt die RBS-Spektren von gesputterten a-Si Schichten als Funktion des Substratpotentials  $V_S$ . Man erkennt in den Energiespektren (hier aufgetragen über der Kanalnummer) deutlich 3 Bereiche, welche Rückstreueignissen an Si-Atomen (Kanäle 60-140), Mo-Atomen (Kanäle 120-150) und Ar-Atomen (Kanäle 140-170) zugeordnet werden. Dabei zeigt sich in Abhängigkeit vom Substratpotential  $V_S$  bei  $f=0$  eine signifikante Variation der Höhe des Ar-Signals (Kanäle 140-170). Die Rückstreueignisse an Ar in tieferen Regionen der Si-Schicht (Kanäle 140-150) überlagern sich hierbei jedoch mit dem starken Beitrag der Mo-Atome (Kanäle 120-150) und mit Rückstreueignissen aus der Si-Schicht. Für eine quantitative Analyse ist daher im vorliegenden Fall die aus RBS berechnete Ar-

Konzentration  $c_{\text{Ar}}$  (unter Annahme einer konstanten Tiefenverteilung der Ar-Konzentration) in ihrer Genauigkeit auf  $\approx 0.1$  at% begrenzt. Daher wurden für Schichten mit niedriger Ar-Konzentration ergänzende Untersuchungen mit ERDA durchgeführt. Die quantitative Auswertung der RBS- und ERDA-Spektren ist in (Abb. 16) dargestellt.

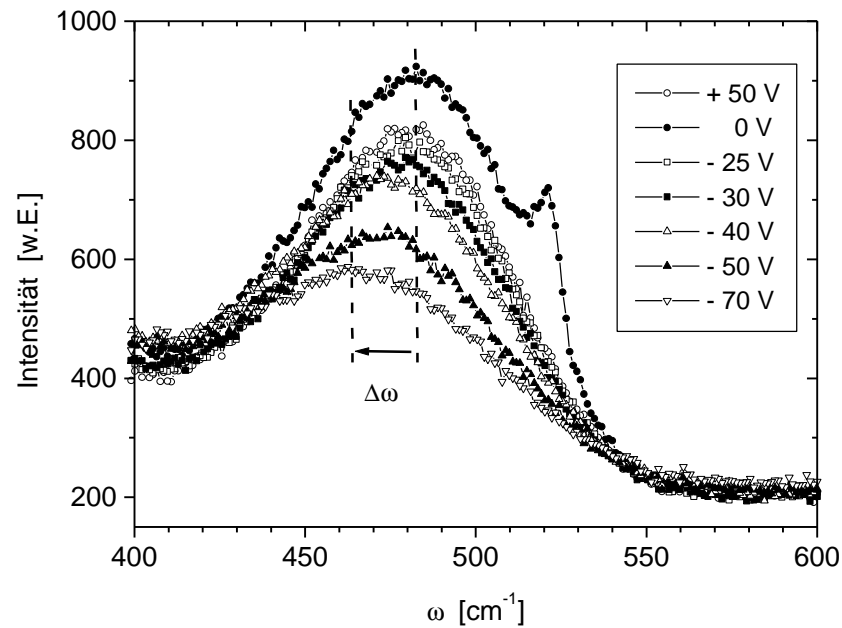


**Abb. 16**

Ar-Konzentration von a-Si-Schichten als Funktion des Substratpotentials  $V_s$  ( $f=0$  kHz,  $T_s=300^\circ\text{C}$ ,  $r=75$  nm/min).

Im Falle hoher negativer Substratpotentiale von  $V_s < -30$  V beobachtet man eine lineare Korrelation zwischen  $V_s$  und  $c_{\text{Ar}}$ . Für  $V_s=0$ ,  $+50$  V enthalten die Schichten eine niedrige und konstante Ar-Konzentration von 0.1 - 0.2 at%. Zusätzlich zu den Messergebnissen ist das Plasmapotential  $V_P$  eingezeichnet, das für  $f=0$  kHz den Wert  $V_P=-16$  V annimmt (s. Kap. 4.1.2). Für  $V_s < V_P$  werden  $\text{Ar}^+$ -Ionen auf die wachsende Schicht beschleunigt.

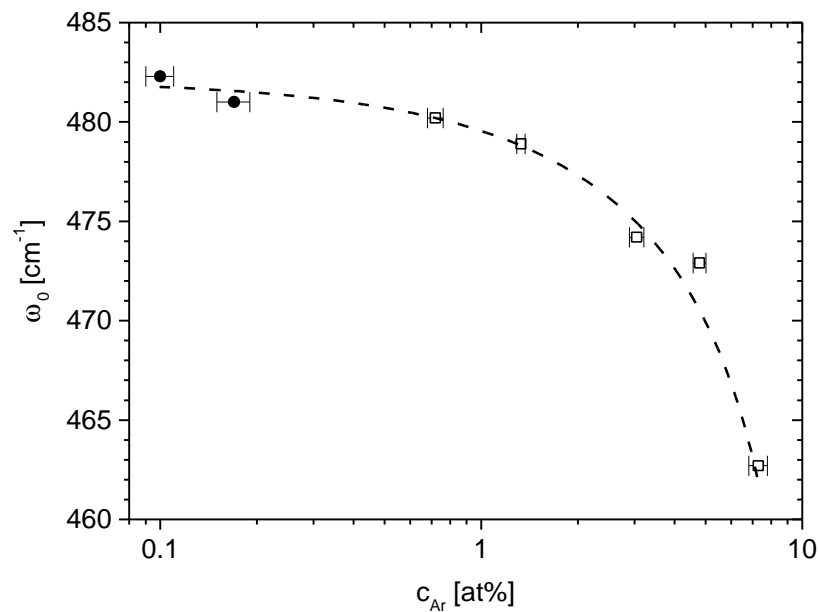
Die zugehörigen Raman-Spektren der amorphen Si-Schichten bei verschiedenen Werten von  $V_s$  sind in Abb. 17 dargestellt. Mit zunehmendem negativen Substratpotential  $V_s$  ( $< -30$  V) tritt eine drastische Verschiebung  $\Delta\omega$  der Position  $\omega_0$  des Maximums der TO-Phononenbande zu kleineren Wellenzahlen (von  $482\text{ cm}^{-1}$  nach  $463\text{ cm}^{-1}$ ) hin auf. Zugleich beobachtet man eine damit einhergehende Verbreiterung der TO-Phononenbande. Änderungen in den Raman-Spektren von gesputterten a-Si Schichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur, insbesondere eine Verbreiterung der TO-Phononenbande, wurden zuerst von Lannin et al. [66] gemessen. Die Ursachen dafür sind ungeklärt.

**Abb. 17**

Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}}=632.8$  nm) von a-Si Schichten. Parameter ist das Substratpotential  $V_s$  ( $f=0$  kHz,  $T_s=300^\circ\text{C}$ ,  $r=75$  nm/min).

Arbeiten, die eine Verbreiterung [66, 67] der TO-Phononenbande in a-Si und eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen  $\Delta\omega$  mit abnehmender Depositionstemperatur beschreiben, diskutieren als Ursache der Verbreiterung eine reduzierte Nahordnung im amorphen Netzwerk, insbesondere von Änderungen in der Bindungswinkel-Variation  $\Delta\Theta_{\text{rms}}$ .

Die Wellenzahl  $\omega_0$  ist in Abb. 18 als Funktion der Ar-Konzentration  $c_{\text{Ar}}$  dargestellt.

**Abb. 18**

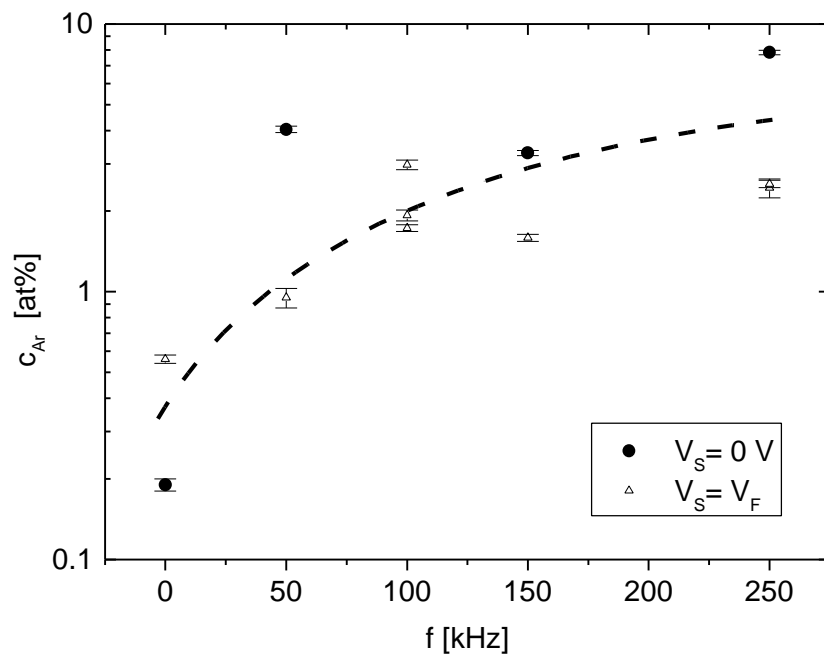
$\omega_0$  von a-Si Schichten in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration  $c_{\text{Ar}}$  ( $f=0$ ,  $T_s=300^\circ\text{C}$ ,  $r=75$  nm/min). Die Bestimmung von  $c_{\text{Ar}}$  erfolgte mit ERDA (Kreis) und RBS (Quadrat).



Oberhalb einer Konzentration von  $\approx 1 \text{ at\%}$  weicht  $\omega_0$  deutlich von dem Wert um  $480 \text{ cm}^{-1}$  ab und verschiebt sich systematisch zu kleineren Wellenzahlen. Aus den obigen Ergebnissen folgt damit, dass eine Variation des Substratpotentials einen signifikanten Einfluss auf die Struktur von a-Si-Schichten hat. Die beobachteten Effekte sind über das Substratpotential mit der Teilchenenergie verknüpft, die von der Differenz zwischen Plasma- und Substratpotential bestimmt wird.

b) Variation von  $f$  ( $V_S = \text{const.}$ )

Bei  $T_S = 25^\circ \text{C}$  wurden a-Si-Schichten mit einer systematischen Variation der Plasma-Pulsfrequenzen  $f$  (0, 50, 100, 150, 250 kHz) präpariert. Zunächst wurde wiederum mittels RBS die Ar-Konzentration  $c_{\text{Ar}}$  der so präparierten Schichten untersucht. Das Ergebnis der RBS-Experimente ist in Abb. 19 dargestellt.

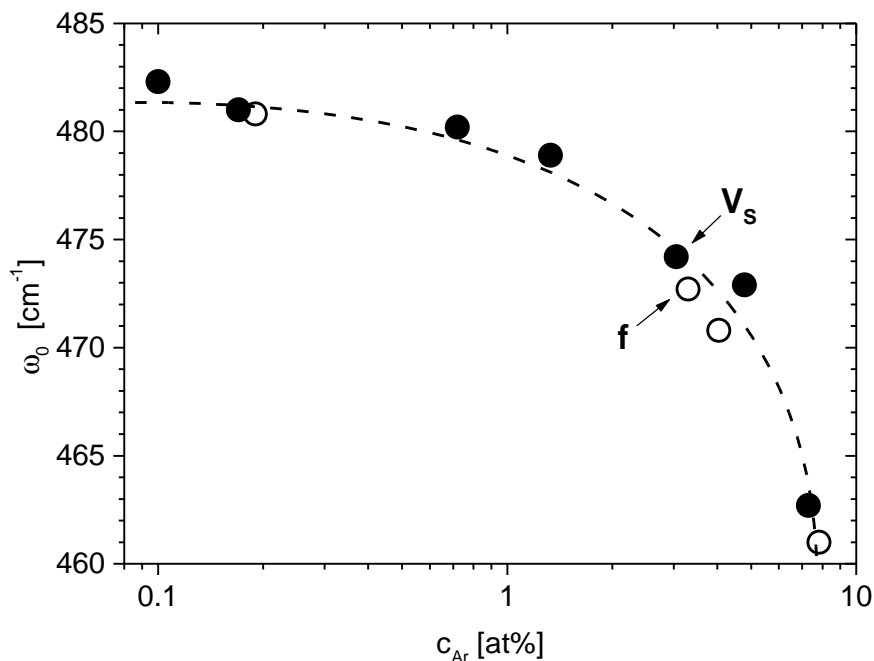


**Abb. 19**

Ar-Konzentration in a-Si-Schichten ( $T_S = 25^\circ \text{C}$ ) als Funktion von  $f$ . Präparationen bei  $V_S = 0 \text{ V}$  sind durch Kreise und bei  $V_S = V_F$  durch Dreiecke dargestellt. Für  $f = \text{const.}$  wurde jeweils bei  $V_S = 0 \text{ V}$  (Kreise), bzw.  $V_S = V_F$  (Dreiecke) präpariert. Bei konstantem  $V_S$  wurde zusätzlich  $\langle P \rangle$ , bzw.  $\Psi$  variiert (Dreiecke : 500-1000 W,  $\Psi = 0.12 - 0.4$ ), (Kreise : 430-1200 W,  $\Psi = 0.6$ )).

Wie in Abb. 19 zu sehen ist, liegt die Ar-Konzentration für  $f = 0 \text{ kHz}$  bei  $< 1 \text{ at\%}$ . Mit steigendem  $f$  wird verstärkt Ar in die Schichten eingebaut. Dieser Trend ist nahezu unabhängig von der mittleren Plasmaleistung  $\langle P \rangle$ .

Nach den Schlussfolgerungen des vorangegangenen Abschnitts könnte man den steigenden Ar-Gehalt als Indikator für eine mit wachsender Frequenz größer werdende Teilchenenergie interpretieren, die ihrerseits mit der Potentialdifferenz  $V = V_P - V_S$  zwischen Plasma und Substrat zusammenhängt. Wie in Kap. 4.1 gezeigt wurde, erfolgt bei fester Frequenz innerhalb eines Kathodenspannungs-Pulses während der  $t_{\text{off}}$  – Zeit in der Tat eine Anhebung des Plasmapotentials  $V_P$  auf + 40 V. In der „off“-Zeit werden also positiv geladene Spezies, wie  $\text{Ar}^+$ , auf ein auf  $V_S = 0$  V liegendes Substrat beschleunigt. In einem weiteren Experiment wurde daher bei  $f = 50$  kHz (dies entspricht der größtmöglichen Periodendauer von 20  $\mu\text{s}$ ) gezielt der Einfluss der „off“-Zeit auf den Ionenbeschuss untersucht. Wie unabhängige ERDA und RBS Analysen gezeigt haben, gibt es tatsächlich einen Trend zu verstärktem Ar-Einbau mit größerer „off“-Zeit. Bei einer Vergrößerung von  $t_{\text{off}} = 2000$  ns auf  $t_{\text{off}} = 8000$  ns wurde ein Anstieg von  $c_{\text{Ar}} = 2.3$  at% auf  $c_{\text{Ar}} = 3.6$  at% beobachtet. Untersucht man nun die unter Variation der Pulsfrequenz präparierten a-Si-Schichten mittels Raman-Spektroskopie, so beobachtet man wie bei Variation des Substratpotentials (Abb. 17) eine Verschiebung  $\Delta\omega$  des Schwerpunktes  $\omega_0$  der TO-Phononenbande zu kleineren Wellenzahlen. Wiederum tritt eine deutliche Verschiebung  $\Delta\omega$  der Position des Maximums der TO-Phononenbande von  $\omega = 481$   $\text{cm}^{-1}$  zu  $\omega = 461$   $\text{cm}^{-1}$  auf, welche mit der zunehmenden Ar-Konzentration korreliert.



**Abb. 20**

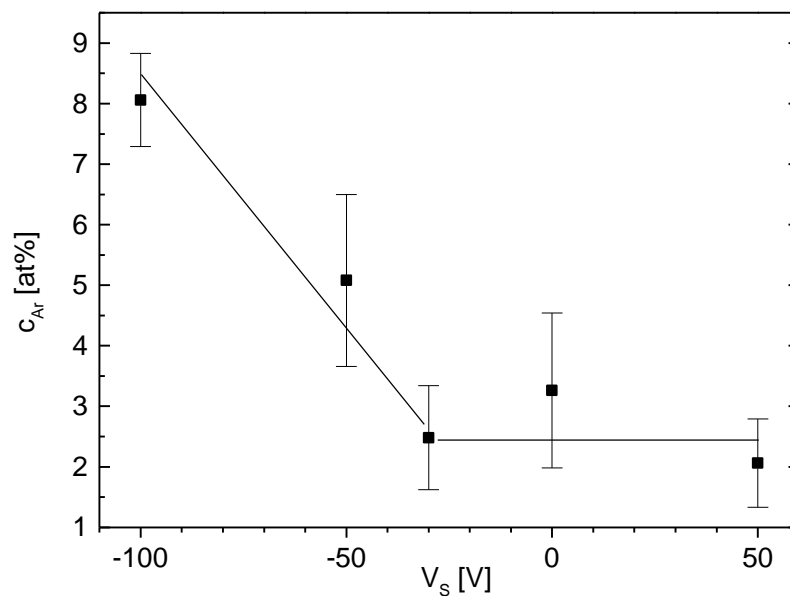
$\omega_0$  von a-Si Schichten in Abhängigkeit von  $c_{\text{Ar}}$  bei Präparation unter Variation von  $f$  und  $V_S$ .

Abb. 20 fasst die Ergebnisse aus den beiden Experimenten a) und b) zusammen und zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung beider Messreihen. Sowohl das Substratpotential  $V_S$  als auch die Pulsfrequenz  $f$  beeinflussen  $c_{Ar}$  in amorphen Schichten, was nach Abb. 20 mit einer Verschiebung von  $\omega_0$  korreliert ist. Außerdem kann man schlussfolgern, dass der Beschuss einer wachsenden amorphen Si-Schicht mit Ar in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substrat einen partiellen Einbau von Ar zu Folge hat. Der Ar-Beschuss hat deutliche Auswirkungen auf die Mikrostruktur von amorphen Siliziumschichten, wie die Raman-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse gezeigt haben. Die Frage, ob die beobachteten mikrostrukturellen Änderungen lediglich im einfachen Einbau von Edelgas begründet liegen, oder ob sie eine Folge der Energiedeposition durch die auftreffenden Ionen darstellen, kann an dieser Stelle aber noch nicht abschließend beantwortet werden.

#### 4.2.2 Kristalline Si-Schichten

##### a) Variation von $V_S$ ( $f=const.$ )

Zunächst wurde an kristallinen Si-Schichten ( $T_S=400^\circ\text{C}$ ) bei konstanter Plasmaanregung ( $f=100\text{ kHz}$ ,  $t_{\text{off}}=2256\text{ ns}$ ) der Einfluss des Substratpotentials  $V_S$  untersucht. Es ergibt sich der gleiche Trend wie bei den a-Si Schichten. Im Bereich von hohen negativen Substratpotentialen  $V_S < -30\text{ V}$  steigt die Ar-Konzentration in der Schicht auf bis zu 8 at% (Abb. 21) an.

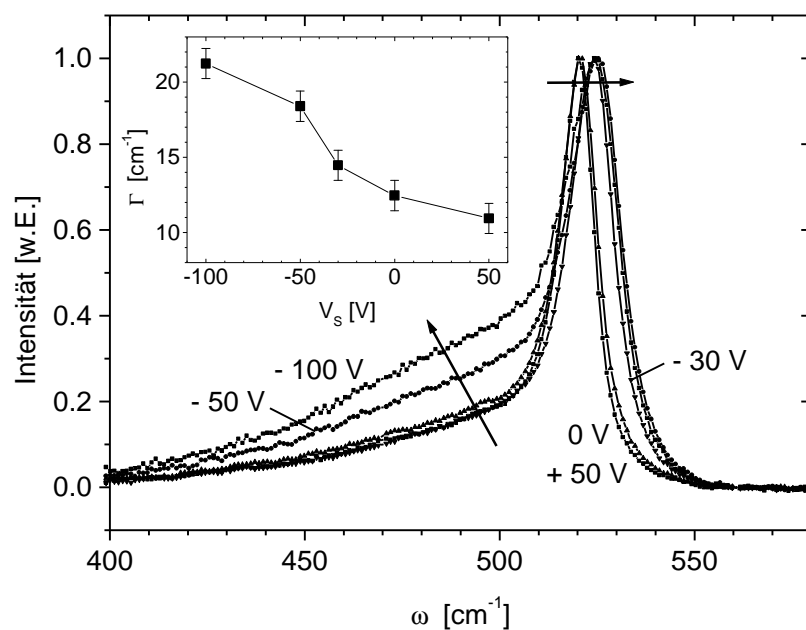


**Abb. 21**

Ar-Konzentration  $c_{Ar}$  in kristallinen Si Schichten als Funktion des Substratpotentials  $V_S$  ( $f=100\text{ kHz}$ ,  $T_S=400^\circ\text{C}$ ,  $r=42\text{ nm/min}$ ).

Für kleine oder positive  $V_S$  zeigt sich ein Sättigungsverhalten der Ar-Konzentration  $c_{Ar}$  bei Werten um 2 at%. Gegenüber den Resultaten in Abb. 16 ist dieser Sättigungswert höher, da die Schichten nicht bei  $f=0$  kHz, sondern bei  $f=100$  kHz präpariert wurden, wo gemäß Abb. 19 eine höhere Ar-Konzentration zu erwarten ist.

Die Raman-Spektren (Abb. 22) dieser Probenserie werden von der für kristallines Si (c-Si) typischen LO/TO-Phononenbande bei  $\omega_0=521$   $\text{cm}^{-1}$  dominiert. Für zunehmendes negatives  $V_S < -30$  V beobachtet man jedoch ein Anwachsen einer Schulter im Bereich von  $\approx 400$  bis  $510$   $\text{cm}^{-1}$ . Dies deutet auf eine zunehmende Unordnung in den Schichten für  $V_S < -30$  V hin.



**Abb. 22**

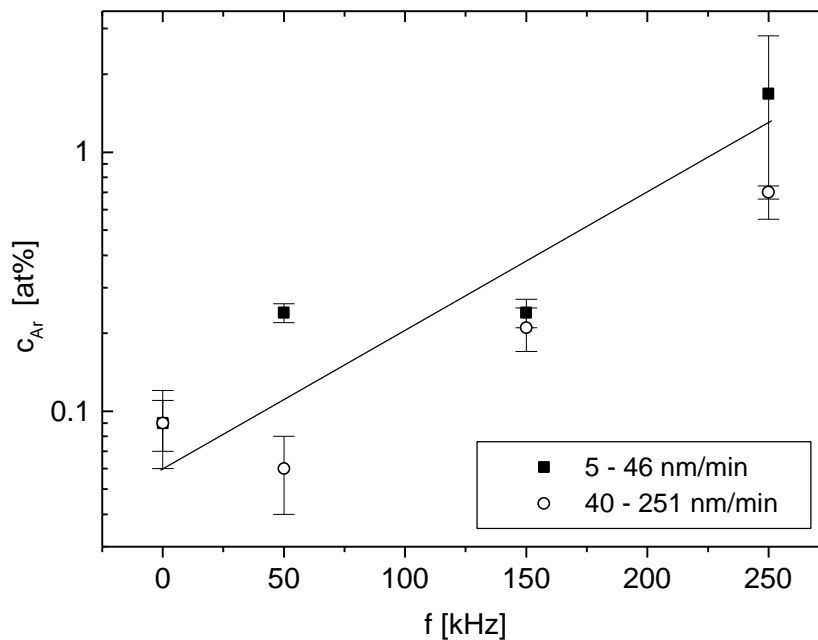
Raman-Spektren von kristallinen Si Schichten ( $d=500$  nm) auf metallisierten Si-Substraten (c-Si + 70 nm Mo). Parameter ist das Substratpotential  $V_S$  ( $f=100$  kHz,  $T_S=400^\circ\text{C}$ ,  $r=42$  nm/min). Das Teilbild zeigt die Halbwertsbreite  $\Gamma$  der LO/TO-Mode als Funktion von  $V_S$ . Die Spektren sind bezüglich des Maximums der LO-TO Phononenmode bei  $521$   $\text{cm}^{-1}$  normiert.

Im Teilbild von Abb. 22 ist die Halbwertsbreite  $\Gamma$  (FWHM) der LO/TO-Phononenmode als Funktion von  $V_S$  dargestellt. Im Vergleich zur natürlichen Linienbreite ( $\Gamma_0=3.5$   $\text{cm}^{-1}$ ) eines Si-Einkristalls [58] zeigen die bei  $T_S=400^\circ\text{C}$  präparierten Si Schichten eine deutliche Linienverbreiterung ( $\Gamma > 11 \text{ cm}^{-1}$ ), welche mit negativ werdendem Substratpotential  $V_S$  noch weiter ansteigt und auf eine zunehmende Unordnung als Funktion von  $V_S$  hindeutet. Darüber hinaus beobachtet man für  $V_S < -30$  V zusätzlich eine Verschiebung  $\Delta\omega$  der LO/TO-Mode zu größeren Wellenzahlen ( $\Delta\omega > 0$ ). Eine Verschiebung  $\Delta\omega$  der LO/TO-Mode kann verschiedene Ursachen haben : Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ( $\Delta\omega < 0$ ) tritt

bei Korngrößen kleiner als 30 nm oder bei einer tensilen Verspannung der Schicht auf [58, 68]. Eine wie hier beobachtete Verschiebung  $\Delta\omega > 0$  lässt sich durch mechanischen Verspannungen der Schicht kompressiver Natur deuten [68, 69].

b) *Variation von  $f$  ( $V_S = \text{const.}$ )*

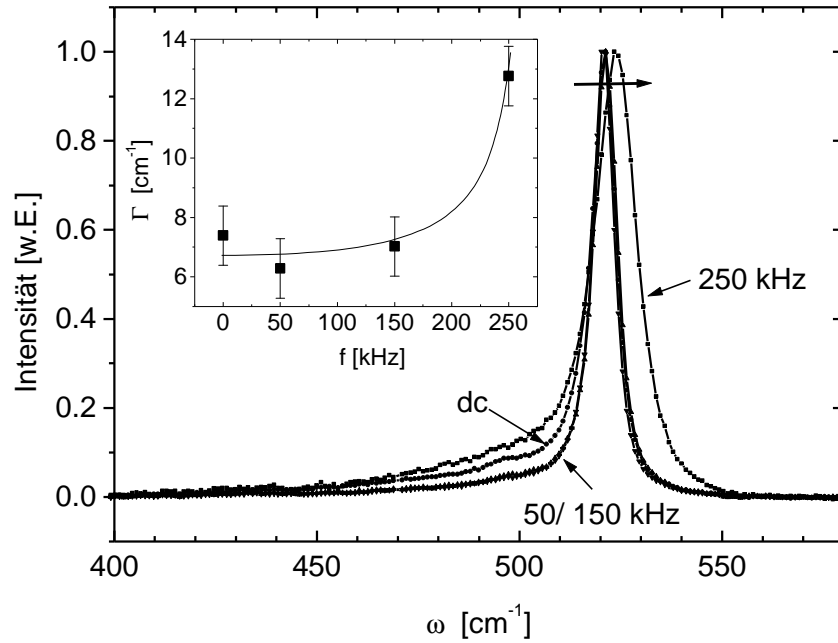
Bei konstantem Substratpotential  $V_S = 0$  V wurden kristalline Si-Schichten ( $T_S = 450$  °C, pc-Si) mit einer systematischen *Variation der Plasma-Pulsfrequenz*  $f = 0, 50, 150, 250$  kHz präpariert. Zusätzlich wurde hier bei konstanter Frequenz  $f$  und konstantem Tastverhältnis  $\Psi = 0.6$  die Plasmaleistung  $\langle P \rangle$  im Bereich von 50-1300 W variiert, was gemäß Abb. 12 Depositionsraten im Bereich von 5-251 nm/min entspricht.



**Abb. 23**

Ar-Konzentration  $c_{Ar}$  in kristallinen Si Schichten als Funktion der Pulsfrequenz  $f$  ( $V_S = 0$  V,  $T_S = 450$  °C,  $\Psi = 0.6$ ).

Im Vergleich zu Abb. 22 ( $f = 100$  kHz,  $T_S = 400$  °C) ist hier die Ar-Konzentration um eine Größenordnung niedriger, was auf die erhöhte Substrattemperatur  $T_S = 450$  °C zurückzuführen ist. Die Ar-Konzentration  $c_{Ar}$  (Abb. 23) steigt mit der Pulsfrequenz  $f$  an. Dieser Trend wird nicht signifikant von der Depositionsrate beeinflusst. Das erkennt man daran, dass z.B. Schichten, die mit Raten von 16.7 nm/min (■) und 149 nm/min (○) bei  $f = 150$  kHz präpariert wurden, im Rahmen der Fehlergrenzen gleiche Werte von  $c_{Ar}$  aufweisen. Die bei  $T_S = 450$  °C präparierten pc-Si Schichten zeigen einen hohen kristallinen Anteil, wie es durch das Raman-Spektrum (Abb. 24) belegt wird.

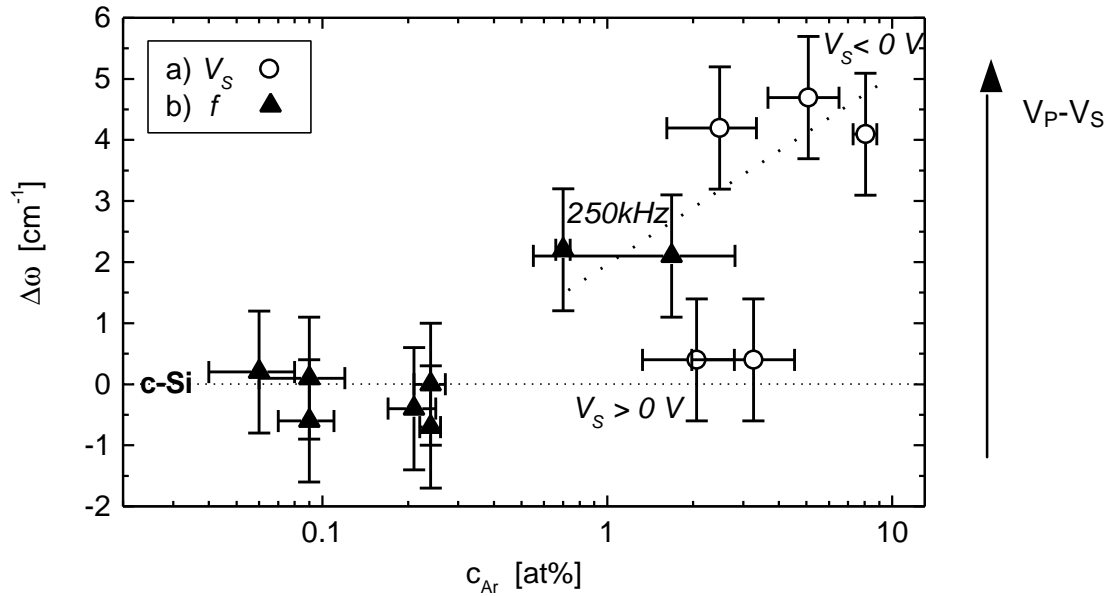
**Abb. 24**

Raman-Spektren von kristallinen Si Schichten ( $d=1.4 \mu\text{m}$ ) auf Glas-Substraten. Parameter ist die Pulsfrequenz  $f$ . ( $V_S=0 \text{ V}$ ,  $T_S=450^\circ\text{C}$ ). Das Teilbild zeigt die Halbwertsbreite  $\Gamma$  der LO/TO-Mode als Funktion von  $f$ . Die Spektren sind bezüglich des Maximums der LO-TO Phononenmode bei  $521 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

Im Teilbild von Abb. 24 ist die Halbwertsbreite  $\Gamma$  der LO/TO-Phononenbande als Funktion von  $f$  aufgetragen. Die Linienbreite ist bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  mit  $\Gamma \approx 7 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund der erhöhten Wachstumstemperatur deutlich kleiner als bei  $T_S=400^\circ\text{C}$  ( $\Gamma > 11 \text{ cm}^{-1}$ ). Sie ist allerdings immer noch doppelt so groß, wie die Linienbreite ( $\Gamma_0=3.5 \text{ cm}^{-1}$ ) von einkristallinem Si [58]. Für  $f < 150 \text{ kHz}$  ist die Linienbreite nahezu konstant, während man für  $f=250 \text{ kHz}$  eine starke asymmetrische Linienverbreiterung beobachtet, die auf eine zunehmende strukturelle Unordnung hinweist. Darüber hinaus ist für  $f=250 \text{ kHz}$  eine Verschiebung der LO/TO-Mode von  $\Delta\omega \approx +3 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Unter der Annahme, dass es keinen Einfluss kleinerer Kristallite gibt (s.o.) entspricht eine Verschiebung von  $\Delta\omega \approx +3 \text{ cm}^{-1}$  in polykristallinem Si [69] einem kompressiven Stress von

$$\sigma \text{ (GPa)} = -0.27 \times \Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)} = - (0.8 \pm 0.3) \text{ GPa.} \quad (8)$$

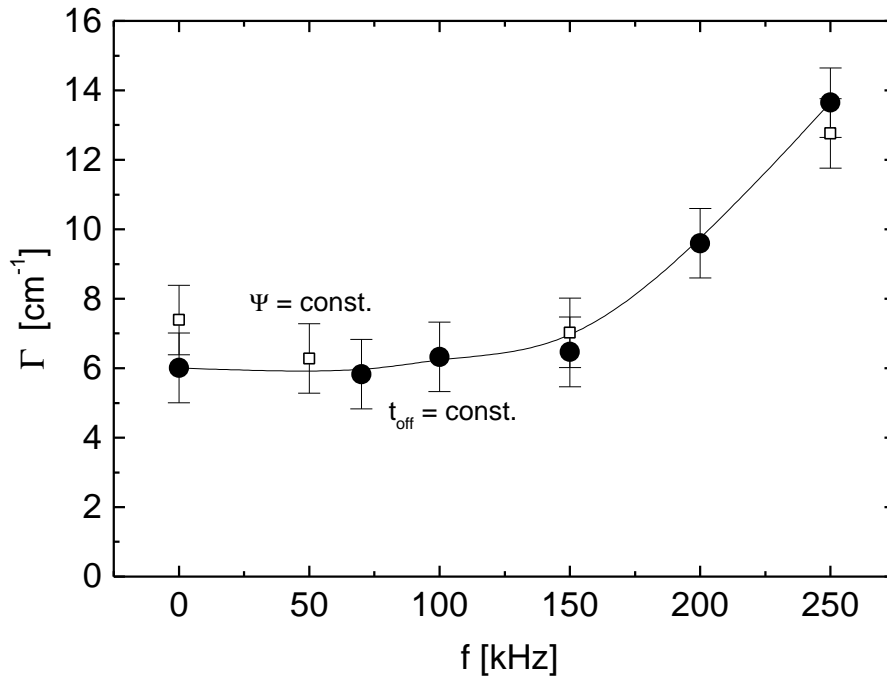
Einen Überblick über die gemessenen Verschiebungen  $\Delta\omega$  der LO/TO-Phononenmode als Funktion der Ar-Konzentration ist in Abb. 25 dargestellt.

**Abb. 25**

Verschiebung  $\Delta\omega$  der LO-TO Phononenmode in gesputterten kristallinen Si Schichten in Abhängigkeit der Ar-Konzentration  $c_{Ar}$  für eine Variation von  $V_s$  (Kreise) und  $f$  (Dreiecke).

Für hohe Pulsfrequenzen  $f=250$  kHz und negative Substratpotentiale  $V_s < 0$  V beobachtet man einen verstärkten Ar-Einbau sowie eine Verschiebung  $\Delta\omega > 0$  der LO/TO-Mode. Unter diesen Bedingungen findet das Schichtwachstum unter Ar-Beschuss bei erhöhter Energie ( $V_P - V_s$ ) statt. In Ergänzung zu den bisherigen Experimenten mit Ar wurden auch Schichtpräparationen in Ne-Atmosphäre bei  $V_s=0$  V und  $-50$  V durchgeführt. Auch für Ne tritt bei  $V_s < 0$  V eine Verschiebung  $\Delta\omega > 0$  auf (hier nicht dargestellt). Die Verschiebung  $\Delta\omega > 0$  kann einer kompressiven Verspannung der Schicht zugeordnet werden. Dabei wird  $\Delta\omega$  nicht primär von der Inertgas-Konzentration der Schicht bestimmt, wie die Ergebnisse für  $V_s > 0$  V zeigen. Diese Resultate führen zu dem Schluss, dass nicht der Inertgas-Einbau sondern der Energieeintrag gemäß  $V_P - V_s$  und die daraus resultierenden Folgeprozesse Ursache der Verspannung sind.

Während sich alle bisherigen Präparationen und Untersuchungen auf gesputterte pc-Si Schichten mit konstantem Tastverhältnis  $\Psi=0.6$  beziehen, wurden auch pc-Si Schichten untersucht, die bei konstanter „off-Zeit“  $t_{off}$  präpariert wurden. Bei  $t_{off}=\text{const.}$  ergeben sich in den Raman-Spektren von gesputterten pc-Si Schichten (hier nicht dargestellt) vergleichbare Resultate zu denen mit  $\Psi=0.6$ . Insbesondere zeigt die Frequenzabhängigkeit der Halbwertsbreite  $\Gamma$  (FWHM) der LO-TO Phononenmode als Maß für die Unordnung keine signifikanten Unterschiede (Abb.26).

**Abb. 26**

Linienbreite  $\Gamma$  (FWHM) von kristallinen Si Schichten ( $d=1.1 \mu\text{m}$ ,  $r=86 \text{ nm/min.}$ ) auf Glas ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ,  $\langle P \rangle=500 \text{ W}$ ,  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ . Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus Abb. 24 (Quadrate) mit  $\Psi=0.6$  eingezeichnet.

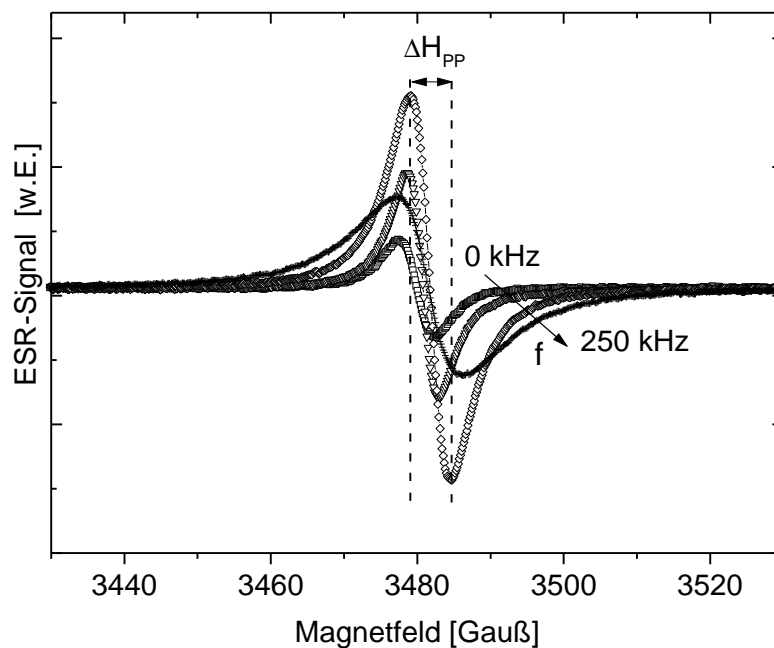
In beiden Fällen ist die Linienbreite  $\Gamma$  in gesputterten pc-Si Schichten sowohl für  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$  (Kreise) als auch für  $\Psi=0.6$  (Quadrate) in einem Bereich bis  $f=150 \text{ kHz}$  nahezu konstant bei  $\Gamma \approx 6 \text{ cm}^{-1}$ . Ab  $150 \text{ kHz}$  stellt man eine Zunahme von  $\Gamma$  auf Werte bis  $\Gamma=14 \text{ cm}^{-1}$  fest. Daraus wird deutlich, dass es bei Überschreiten des externen Parameters  $f$  über eine kritische Frequenz, von  $f \approx 150 \text{ kHz}$  zu einer drastischen Zunahme der Unordnung in gesputterten pc-Si Schichten kommt. Wie zuvor berichtet (Abb. 19, Abb. 23) wird mit zunehmender Frequenz im Trend ein erhöhter Ar-Einbau in den Schichten festgestellt. Im Falle der Schichten, die mit  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$  präpariert wurden, liegt  $c_{\text{Ar}}$  im Bereich von  $0.3\text{-}1.5 \text{ at\%}$ . In diesen Schichten ergab sich jedoch nach den RBS-Ergebnissen keinerlei Korrelation zwischen Ar-Gehalt und Pulsfrequenz. Dieses wichtige Ergebnis zeigt, dass die Vergrößerung der Linienbreite  $\Gamma$  (Abb. 26) nicht primär durch den Einbau von Ar hervorgerufen wird, sondern eine Folge des Beschusses mit Ar darstellt.



### 4.2.3 Unordnung und Defekte in kristallinen Si Schichten

Wie in Kap. 2.1 dargelegt, kann durch Teilchenbeschuss während des Wachstums unter ungünstigen Umständen eine Defektgeneration in Si-Schichten erfolgen. Um weitere Informationen über Unordnung und Defekte in gesputterten pc-Si Schichten zu erhalten, wurden zusätzliche Untersuchungen mittels Elektronenspinresonanz (ESR) vorgenommen.

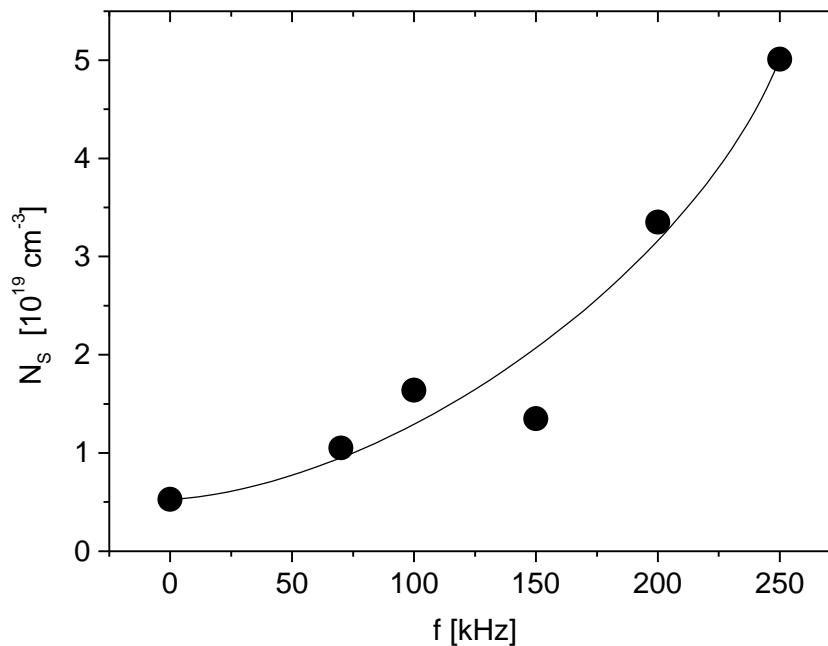
An der in Abb. 26 vorgestellten pc-Si Probenserie mit  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$  wurden ESR-Spektren aufgenommen. Die dabei am häufigsten beobachteten Resonanzen entsprechen einfach besetzten offenen Siliziumbindungen (db) mit einem  $g$ -Wert um  $g \approx 2.005$  [70, 71]. Die aus einem cw-ESR Experiment bei  $T=296 \text{ K}$  bestimmten Spektren von gesputterten pc-Si-Schichten für verschiedene Werte von  $f$  sind in Abb. 27 dargestellt.



**Abb. 27**

cw-ESR-Spektren ( $T=296 \text{ K}$ ) von gesputterten pc-Si-Schichten für verschiedene Werte der Pulsfrequenz ( $f=0, 150, 200, 250 \text{ kHz}$ ).  $\Delta H_{\text{pp}}$  bezeichnet die Linienbreite der Resonanz.

In den ESR-Spektren (Abb. 27) zeigt sich, dass die Pulsfrequenz zu Veränderungen in der Linienform der paramagnetischen Resonanz führt. Man beobachtet mit zunehmendem  $f$  sowohl eine Verbreiterung  $\Delta H_{pp}$  als auch eine Verschiebung der Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz, die bei konstanter Mikrowellenfrequenz zu einer Änderung des  $g$ -Wertes führt. Aus zweimaliger Integration des Spektrums erhält man aus Vergleich mit einem Spinstandard die db-Defektdichte  $N_S$ . Diese ist für die hier untersuchten pc-Si-Schichten in Abb. 28 als Funktion der Plasma-Pulsfrequenz  $f$  aufgetragen.

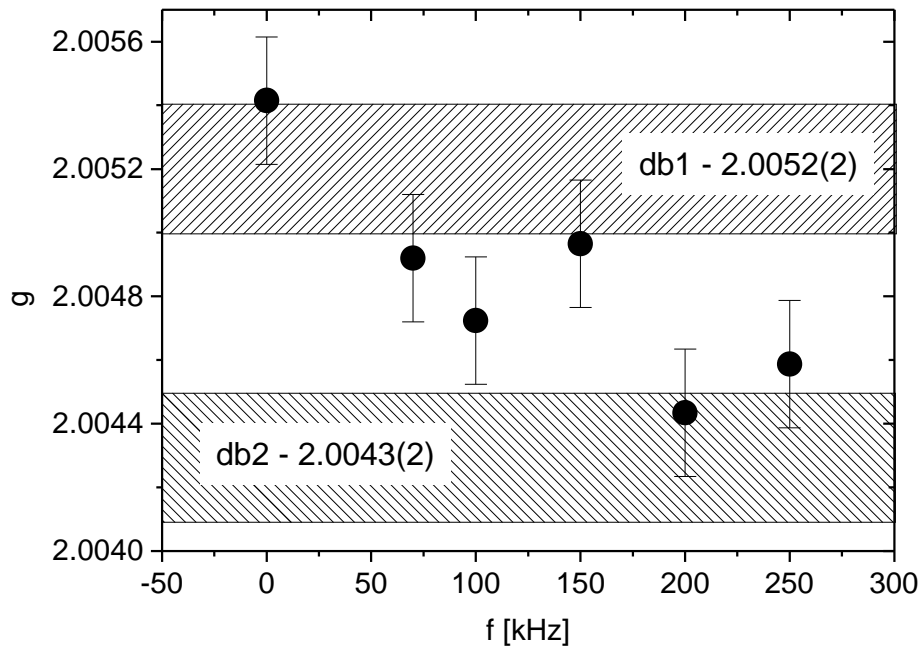


**Abb. 28**

Defektdichte  $N_S$  ( $g \approx 2.005$ , cw-ESR,  $T=296$  K) in pc-Si Schichten ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $\langle P \rangle=500$  W,  $t_{\text{off}}=1.6$   $\mu\text{s}$ ,  $d=1.1$   $\mu\text{m}$ ) als Funktion der Plasma-Pulsfrequenz  $f$ .

Ausgehend von Defektdichten in der Größenordnung von  $N_S=5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beobachtet man bei Erhöhung der Plasma-Pulsfrequenz von  $f=0$  auf  $f=250$  kHz einen Anstieg von  $N_S$  um etwa eine Größenordnung. Bei Abscheidungen mit zunehmendem  $f$  werden also vermehrt Punktdefekte in Form von offenen Siliziumbindungen in den Schichten generiert. Im Hinblick auf den Transport photogenerierter Ladungsträger ist eine Defektdichte von  $N_S \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aufgrund der geringen Trägerlebensdauer viel zu hoch. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die hier untersuchten Schichten bewusst ohne Wasserstoffbeimischung (von der eine Defektabsättigung bekannt ist) präpariert wurden, um gezielt den Einfluss der Plasmaanregung und den daraus resultierenden Teilchenbeschuss auf die Schichtstruktur untersuchen zu können. Die Linienbreite  $\Delta H_{pp}$  der db-Resonanz bei  $g \approx 2.005$  ist im Bereich

von  $f=0-150$  kHz nahezu konstant und beträgt  $\Delta H_{pp} \approx 4-5$  G. Nach Erreichen eines lokalen Minimums bei  $f=150$  kHz steigt  $\Delta H_{pp}$  für  $f > 150$  kHz auf  $\approx 9-10$  G an. Wie schon oben erwähnt, entsprechen die in den untersuchten Schichten bei  $g \approx 2.005$  beobachteten Resonanzen einfach besetzten offenen Siliziumbindungen (db). Eine Bestimmung der  $g$ -Werte der beobachteten Resonanz führt im Rahmen der Fehlergrenzen  $\Delta g = \pm 0.0002$  zu folgendem Ergebnis (Abb. 29).



**Abb. 29**

Paramagnetische  $g$ -Werte von pc-Si Schichten als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ . Die schraffierten Bereiche kennzeichnen die Literaturwerte der db1 ( $g=2.0052 \pm 0.0002$ ) und db2 ( $g=2.0043 \pm 0.0002$ ) – Resonanzen.

Als Funktion der Pulsfrequenz zeigt sich eine  $g$ -Wert Änderung von  $g \approx 2.0054$  bei  $f=0$  kHz zu  $g \approx 2.0046$  bei  $f=250$  kHz. Die schraffierten Bereiche repräsentieren in der obigen Darstellung die aus der Literatur bekannten Resonanzen und deren Fehlerbereich bei  $g=2.0052 \pm 0.0002$  (db1) und bei  $g=2.0043 \pm 0.0002$  (db2). Diese Resonanzen sind sowohl in a-Si und a-Si:H [72] als auch in  $\mu$ c-Si:H [73, 74] Schichten beobachtet worden. Während die db1-Resonanz bei  $g=2.0052(2)$  dangling-bond Zuständen in Silizium zugeordnet wird, existiert für die db2-Resonanz hingegen keine eindeutige Zuordnung [75].

In undotierten pc-Si Schichten aus RF-glow discharge Abscheidung bei  $T_s=600-750^\circ\text{C}$  wurde eine  $g$ -Wert Verschiebung ähnlich wie im vorliegenden Fall berichtet [76]. Als verantwortlicher Mechanismus für die beobachtete  $g$ -Wertabnahme in pc-Si Schichten wurde eine Gitterdeformation in der Umgebung von Si dangling bonds in Korngrenzbereichen

vorgeschlagen [76]. Nach [76] entsteht die Deformation des Si-Netzwerkes in der Umgebung eines Si dangling bonds in solchen pc-Si Schichten, bei denen die Kristallite aufgrund externer Parameter während des Depositionsprozesses [77], wie z.B. Plasmaleistung oder Substrattemperatur, eine höhere uniaxiale Ordnung (d.h. Vorzugsorientierung) aufweisen. Diese Interpretation der experimentellen Ergebnisse deutet auf grundlegende Änderungen in der Kristallitstruktur von pc-Si Schichten, die bei unterschiedlichen Pulsfrequenzen abgeschieden wurden, hin.

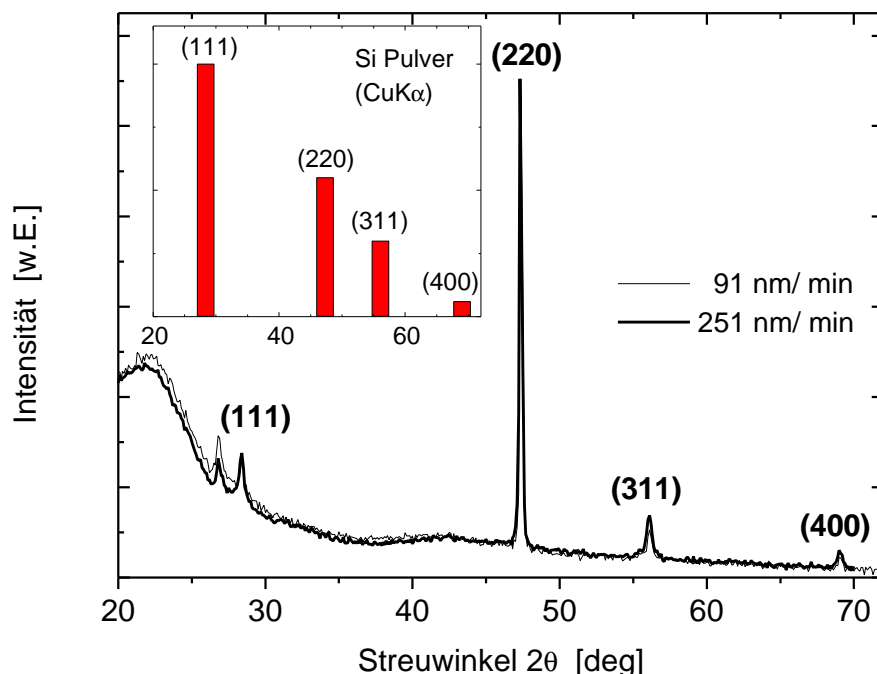
Um das Auftreten solcher Abhängigkeiten der Schichtstruktur von den Parametern des gepulsten Plasmas näher zu untersuchen, wurden weitere Strukturuntersuchungen mit XRD und TEM durchgeführt. Die Ergebnisse werden in den nachfolgenden Kapiteln 4.3 und 4.4 dargestellt.

### 4.3 Mikrostruktur kristalliner Siliziumschichten auf Glas (XRD)

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen können Informationen über Kristallitorientierungen und Korngrößen in polykristallinen Festkörpern erhalten werden. Mit diesem Standardverfahren wurde die Struktur von gesputterten kristallinen Siliziumschichten auf Glas untersucht. Das Augenmerk der Untersuchungen richtete sich dabei auf den Einfluss der externen Prozessparameter Substratpotential  $V_S$  (Kap.4.3.2) und Pulsfrequenz  $f$  (Kap.4.3.3) auf die Struktur der Si-Schichten.

#### 4.3.1 Struktur dc gesputterter Si-Schichten

Für dc Plasmaanregung ( $f=0$  kHz) und  $V_S=0$  V wurden pc-Si Schichten auf Glas röntgenographisch untersucht, die bei konstanter Substrattemperatur  $T_S=450^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Depositionsraten abgeschieden wurden. In Abb. 30 sind die Diffraktogramme von zwei Si-Schichten auf Glas zu sehen, die mit Depositionsraten von  $r=91$  nm/min und  $r=251$  nm/min abgeschieden wurden. Die Dicken dieser Schichten betragen  $d=1.2\text{ }\mu\text{m}$  und  $d=1.6\text{ }\mu\text{m}$ .



**Abb. 30**

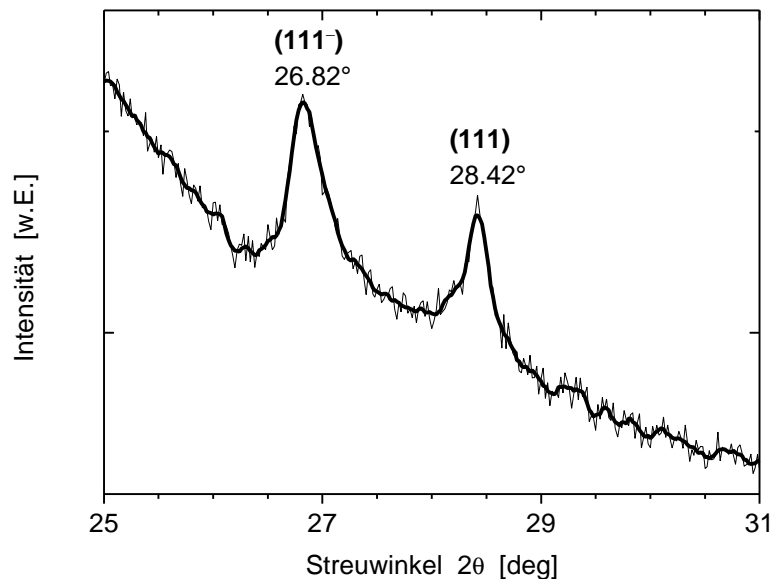
Röntgendiffraktogramme (Rohdaten ohne Untergrundkorrektur) von Si Schichten auf Glas ( $f=0$  kHz,  $V_S=0$  V), die mit Depositionsraten von  $r=91$  nm/min ( $d=1.2\text{ }\mu\text{m}$ ) und  $r=251$  nm/min ( $d=1.6\text{ }\mu\text{m}$ ) abgeschieden wurden. Zum Vergleich sind die relativen Intensitätsverhältnisse eines Si-Pulvers dargestellt [78].

Die Diffraktogramme zeigen die für polykristallines Si typischen Reflexe. Der breite und zu  $2\theta=22^\circ$  hin ansteigende Untergrund resultiert dabei von dem verwendeten amorphen Glassubstrat (Corning 1737). Die Untergrundsbestimmung erfolgte durch zusätzliche Messung des Diffraktogramms eines unbeschichteten Glassubstrates (hier nicht dargestellt). Vergleicht man die Diffraktogramme der pc-Si Schichten mit den relativen Intensitätsverhältnissen eines Si-Pulvers, so erkennt man eine deutliche Überhöhung des (220)-Reflexes, der das Vorhandensein einer  $\langle 110 \rangle$ -Textur in den Schichten anzeigt. Von besonderem Interesse ist auch die Kenntnis der Korngröße  $\Lambda$ . Sie kann mit der Scherrer-Formel [79] aus der Linienbreite (FWHM) der Röntgenreflexe bestimmt werden. Es wurde vereinfachend angenommen, daß die gesamte Linienverbreiterung allein auf einen Korngrößeneffekt zurückgeht und Eigenspannungseffekte in der Dünnschicht vernachlässigt werden können. Außerdem wurde auf eine Korrektur der gemessenen Linienbreite mit der instrumentellen Linienbreite verzichtet. Beide Korrekturen hätten zu kleineren Linienbreiten und somit zu größeren Werten der Korngrößen im Bereich von 5-10 nm geführt. Aus diesem Grund kann die hier durchgeführte Auswertung der Linienbreiten nur qualitative Trends wiedergeben. Die Anwendung der Scherrer-Formel auf die Daten aus Abb. 30 führt zu Korngrößen im Bereich von  $\Lambda=20-65$  nm. In allen untersuchten Proben, die bei Depositionsraten von  $r=46-251$  nm/min, Substrattemperaturen von  $T_s=450-472^\circ\text{C}$  und Schichtdicken im Bereich von  $d=0.6-1.7$   $\mu\text{m}$  mit  $f=0$  kHz und  $V_s=0$  V auf Glas abgeschieden wurden, trat stets eine ausgeprägte  $\langle 110 \rangle$ -Textur auf.

Ein Vergleich mit Literaturergebnissen zeigt, dass polykristalline Si-Schichten, die bei  $T_s < 600^\circ\text{C}$  mit CVD-Verfahren präpariert wurden, typischerweise eine  $\langle 111 \rangle$  oder  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung besitzen [80]. Bei PVD-Verfahren wird im gleichen Temperaturbereich  $T_s < 600^\circ\text{C}$  sowohl für aufgedampfte [81] als auch für gesputterte Si Schichten [60] ausschließlich eine  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung beobachtet. An rf-gesputterten (Ar-Atmosphäre) Schichten auf Glas finden Mishima et al. [60], dass die  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung sowohl im gesamten untersuchten Temperaturbereich bis  $490^\circ\text{C}$  als auch unter Leistungsvariation vorhanden ist. Die Korngrößen liegen unter diesen Bedingungen im Bereich von 40 nm.

Neben der  $\langle 110 \rangle$ -Textur (bei  $f=0$  kHz und  $V_s=0$  V) weisen die in Abb. 30 gezeigten Diffraktogramme noch auf eine weitere Besonderheit der Schichten hin. Zusätzlich zum Si-(111) Reflex tritt bei  $28.4^\circ$  ein weiterer Reflex bei  $26.8^\circ$  auf. Dieses Charakteristikum wurde in allen untersuchten pc-Si Schichten, die mit  $f=0$  kHz **und**  $V_s=0$  V präpariert wurden,

beobachtet. Dieser Zusatzreflex ist sehr markant und deutlich vom regulären (111) Reflex zu unterscheiden. Er wird im folgenden mit  $(111^-)$  bezeichnet. In Anwesenheit des  $(111^-)$ -Reflexes gibt es auch eine schwache Verbreiterung des (331)-Reflexes bei  $76.4^\circ$  (hier nicht dargestellt). Ein repräsentatives Röntgenbeugungsspektrum in der Umgebung des (111)-Reflexes, das die beide Reflexe deutlich erkennen lässt, ist in Abb. 31 dargestellt.



**Abb. 31**

Röntgendiffraktogramm einer gesputterten Si-Schicht ( $f=0$  kHz,  $V_s=0$  V) in der Umgebung des Si-(111) Reflexes bei  $28.4^\circ$ . Ein zusätzlicher Reflex  $(111^-)$  bei  $26.8^\circ$  ist deutlich getrennt vom (111) Reflex zu erkennen. Es sind die Rohdaten, sowie das geglättete Spektrum dargestellt.

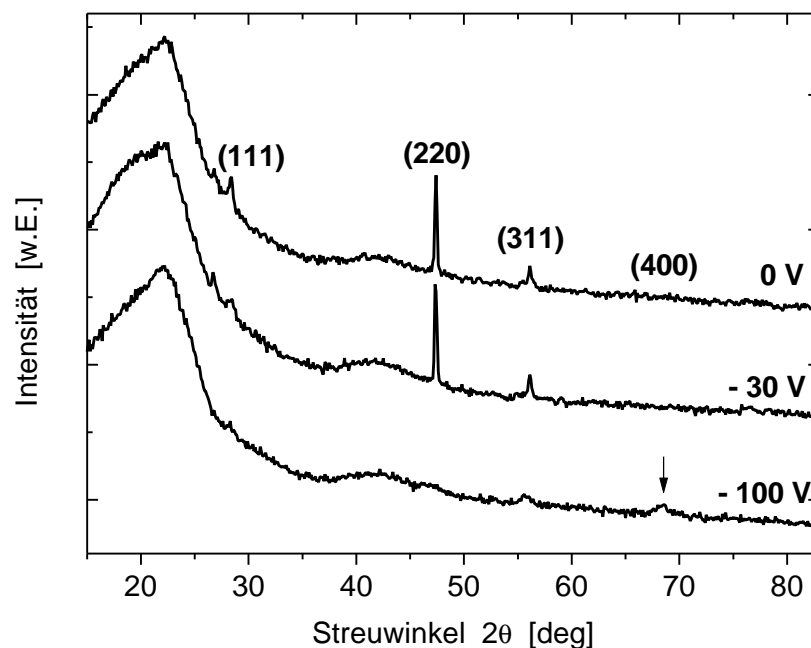
Das Auftreten dieses Zusatzreflexes wurde in polykristallinen Si-Schichten aus der CVD schon verschiedentlich beobachtet [82, 83], jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der hier untersuchten Schicht. Der Zusatzreflex wird mit einer lokalen Änderung der Netzebenenstapelfolge in Verbindung gebracht, d.h. mit einer hohen Dichte von planaren Fehlern entlang der  $\{111\}$ -Netzebenen des kubischen Si-Gitters [82]. Demzufolge ändert sich bei Anwesenheit des  $(111^-)$ -Reflexes die lokale Stapelfolge von ABCABC, wie es in fcc-Strukturen üblich ist, zu einer hcp-ähnlichen Stapelfolge von ABABAB. Dieses Verhalten kann mit einer polytypischen Siliziummodifikation (wie sie für Si in Form von 11 strukturellen Phasen [84] bekannt ist) verglichen werden. In diesem Zusammenhang ist das Auftreten des Zusatzreflexes  $(111^-)$  ein Hinweis auf Si-Zwillingslamellen, die eine hcp-Stapelfolge zeigen.

Fazit:

Bei  $f=0$  kHz und  $V_S=0$  V gesputterte Si-Schichten haben eine ausgeprägte  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung. Darüberhinaus tritt im Röntgendiffraktogramm ein markanter Zusatzreflex bei  $2\theta=26.8^\circ$  auf, welcher mit Fehlern in der Netzebenenstapelfolge in Verbindung gebracht werden kann. Ausgehend von den röntgenographischen Ergebnissen bei  $f=0$  kHz und  $V_S=0$  V wird im folgenden der Einfluss von  $V_S$  (Kap. 4.3.2) und  $f$  (Kap. 4.3.3) auf die Struktur pc-Si Schichten untersucht.

### 4.3.2 Einfluss des Substratpotentials $V_S$

Röntgendiffraktogramme von polykristallinen Si Schichten auf Glas, die bei dc Plasmaanregung ( $f=0$  kHz) unter Variation von  $V_S$  abgeschieden wurden, sind in Abb. 32 zu sehen.



**Abb. 32**

Röntgendiffraktogramme von Si-Schichten auf Glas ( $f=0$  kHz,  $T_S=472^\circ\text{C}$ ,  $d=600$  nm,  $r=74$  nm/min) bei verschiedenen Substratpotentialen  $V_S=0$  V,  $-30$  V,  $-100$  V. Die Diffraktogramme wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben.

Die Diffraktogramme (Abb. 30) für  $V_S=0$  V und  $V_S=-30$  V sind mit dem zuvor beschriebenen Ergebnis weitgehend identisch. Sie zeigen wiederum die  $\langle 110 \rangle$ -Textur und das Verhandensein des Zusatzreflexes (111) bei  $2\theta=26.8^\circ$ . Bei  $V_S=-100$  V (entsprechend einer



mittleren Ionenenergie von 84 eV) verschwindet hingegen sowohl die  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung als auch der Zusatzreflex. Stattdessen deutet sich bei  $V_S = -100$  V ein relatives Anwachsen des (400)-Reflexes an und zugleich beobachtet man eine starke Vergrößerung der Linienbreiten. Die Linienverbreiterung ist ein Hinweis auf eine Abnahme der zur Streuung beitragenden Domänen und deutet auf eine Korngrößenverkleinerung hin. Die Anwendung der Scherrer-Formel auf die gemessenen Linienbreiten aus Abb. 32 führt zu Korngrößen im Bereich von  $\Lambda = 30-90$  nm. Für  $V_S = -100$  V ergibt sich eine Reduzierung der Korngrößen auf Werte von  $\Lambda < 30$  nm. Beim Wachstum mit  $V_S = -100$  V und  $f = 0$  kHz findet folglich eine andere Selektion der dominierenden Kristallitorientierungen einhergehend mit einer Reduzierung der Korngrößen statt. Ein ähnliches Verhalten ist vom Wachstum von pc-Si mittels ECR-CVD [83] bekannt. Dort findet polykristallines Si Wachstum für  $V_S = 0, +50$  V wie auch bei den hier vorgestellten Proben in einer  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung statt, während es bei  $V_S = -150$  V zu einer zufälligen Kristallitverteilung kommt.

Bereits an dieser Stelle zeigt sich deutlich, dass die Kristallitorientierung in Si-Schichten stark vom Substratpotential  $V_S$  und somit von der mittleren Ionenenergie abhängt. Daraus folgt, dass das Si-Wachstum auf Glas mit guter kristallographischer Qualität, d.h. großen Kristallitdimensionen und einer geringen Anzahl an Kristallitdefekten eine sorgfältige Optimierung bezüglich der Ionenenergie und damit aller Prozessparameter, die die Ionenenergie steuern, verlangt. Im nächsten Abschnitt wird daher die Abhängigkeit von den Pulsparametern (Frequenz, Tastverhältnis) näher untersucht.

### 4.3.3 Einfluss der Pulsparameter

Es wurden Si Schichten auf Glas ( $T_S = 450^\circ\text{C}$ ,  $V_S = 0$  V) röntgenographisch im Hinblick auf den Einfluss der Pulsfrequenz  $f$  bei

- a) konstanter „off-Zeit“  $t_{\text{off}}$ , bzw.
- b) konstantem Tastverhältnis  $\Psi$

untersucht. Dies sind die Proben aus Kap. 4.2.2 (Abb. 26).

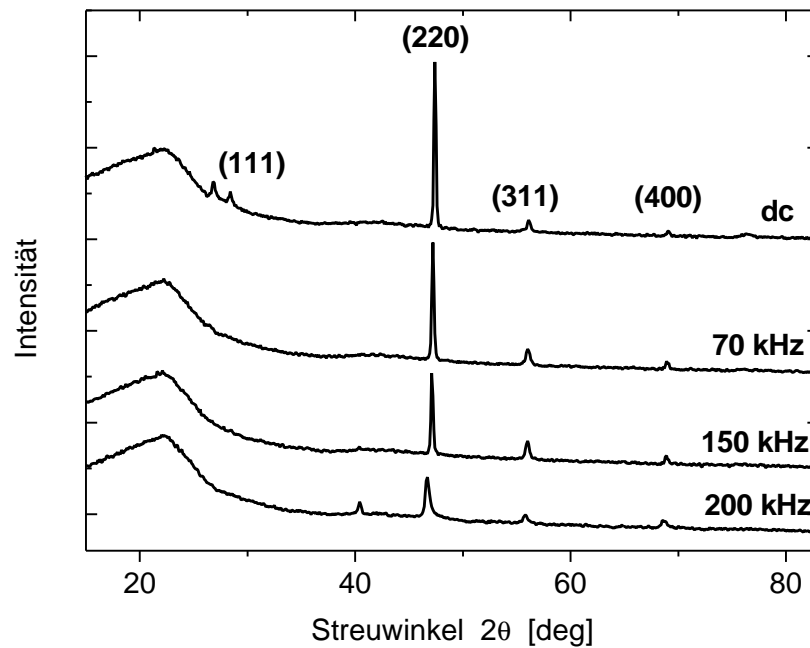
a) *Einfluss der Pulsfrequenz bei  $t_{\text{off}}=\text{const.}$*

Probe	f [kHz]	$V_s$ [V]	$\langle P \rangle$ [W]	r [nm/min]	d [nm]
PR056-6	0	0	500	91	$1211 \pm 15$
PR056-5	70	0	482	81	$1082 \pm 20$
PR056-3	150	0	506	76	$1013 \pm 13$
PR056-2	200	0	530	86	$\approx 1150$ nm

**Tabelle 1**

Übersicht der röntgenographisch untersuchten Si-Schichten, die bei Variation von f mit  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$  abgeschieden wurden.

Die Röntgendiffraktogramme von pc-Si Schichten bei verschiedenen Werten von f ( $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$ ) sind in Abb. 33 zu sehen.

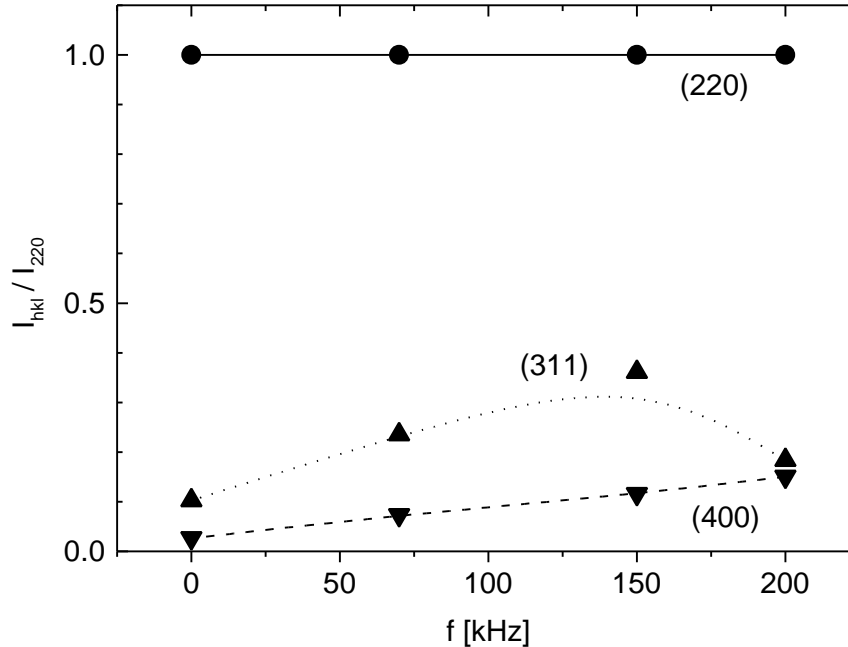


**Abb. 33**

Röntgendiffraktogramme (Rohdaten ohne Untergrundkorrektur) von Si Schichten ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ,  $V_s=0$  V,  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$ ) als Funktion der Pulsfrequenz f.

Für  $f=0$  kHz (dc) ist wiederum die Überhöhung des (220) Reflexes sowie der zuvor beschriebene Zusatzreflex (111) typisch. Unter Puls-Plasmaanregung verschwinden schon bei  $f=70$  kHz sowohl der (111) Reflex als auch der (111) Zusatzreflex. In Abb. 33 erkennt man

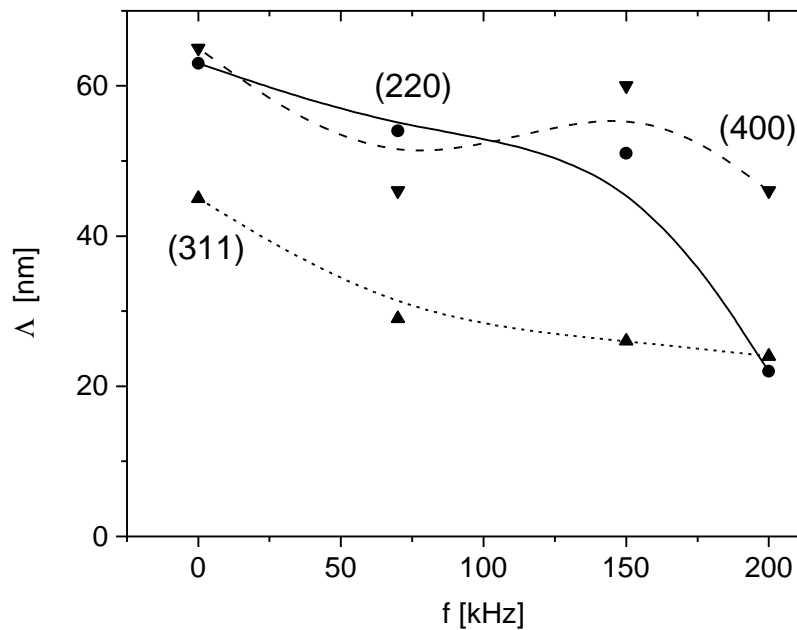
weiterhin eine stetige Intensitätsabnahme des (220) Reflexes mit steigender Pulsfrequenz  $f$ . Ein Vergleich der relativen integralen Reflexintensitäten  $I_{hkl}/I_{220}$  als Funktion von  $f$  ist in Abb. 34 dargestellt.



**Abb. 34**

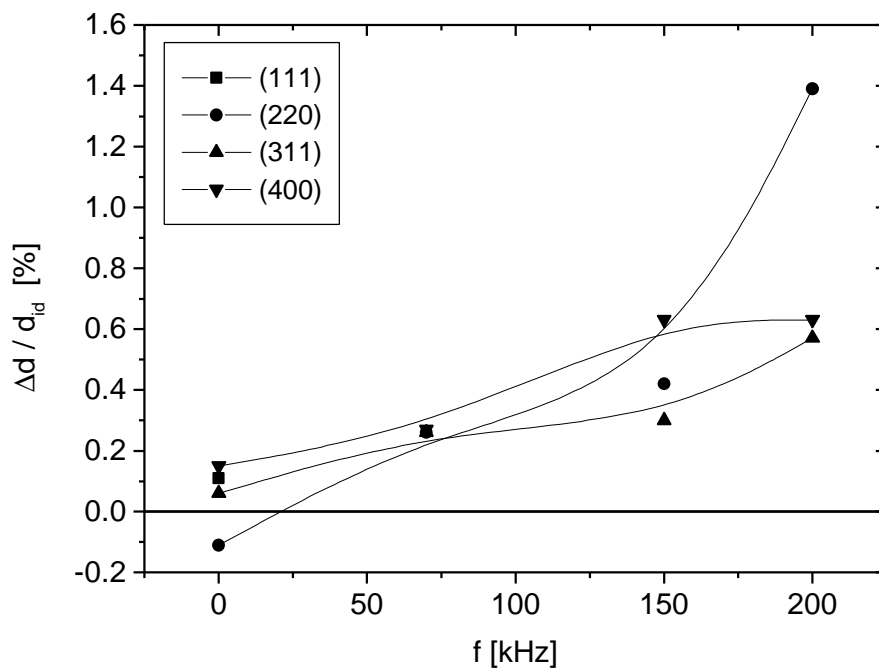
Relative integrale Reflexintensitäten  $I_{hkl}/I_{220}$  von Si-Schichten ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $V_S=0\text{ V}$ ,  $t_{\text{off}}=1.6\text{ }\mu\text{s}$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ .

Abb. 34 zeigt, dass mit zunehmender Pulsfrequenz das Verhältnis  $I_{311}/I_{220}$  ein Maximum mit Zunahme von  $f$  durchläuft, während  $I_{400}/I_{220}$  monoton ansteigt. Das zeigt, dass eine Erhöhung der Pulsfrequenz zu einer Änderung der Kristallitorientierungen weg von einem  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Wachstum führt. Die Anwendung der Scherrer-Formel [79] führt für die drei dominanten Reflexe (220), (311), (400) im untersuchten  $2\theta$ -Bereich auf Korngrößen  $\Lambda$  im Bereich von  $\Lambda=20\text{--}60\text{ nm}$ . Wegen der unterlassenen Korrekturen sind diese Werte als untere Grenze entsprechend der kleinsten zur Streuung beitragenden Domänen anzusehen. Die Abhängigkeit der Korngrößen von der Pulsfrequenz für die  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Körner ist in Abb. 35 aufgetragen. Bei  $f=0\text{ kHz}$  liegen die Korngrößen im Bereich von  $\Lambda=45\text{--}65\text{ nm}$ . Analog zur Variation von  $V_S$  wird hier eine Reduktion der Korngröße für zunehmende Pulsfrequenzen beobachtet. Interessant ist, dass mit zunehmender Pulsfrequenz  $f$  auch ein deutlicher Einfluss auf die jeweiligen Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  sichtbar wird, die sich im Diffraktogramm durch die Verschiebung der zugehörigen Reflexlagen manifestiert.

**Abb. 35**

Korngröße  $\Delta$  der  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$  orientierten Körner von Si-Schichten auf Glas ( $V_S=0$  V,  $t_{\text{off}}=1.6$   $\mu\text{s}$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ . Die Berechnung erfolgte anhand der Scherrer-Formel [79].

Die relative Gitterkonstantenänderung  $\Delta d / d_{\text{id}}$  zwischen Probe und einem Si-Standardpulver als Bezugsgröße (Tabelle 2) ist in Abb. 36 zu sehen.

**Abb. 36**

Relative Gitterkonstantenänderung  $\Delta d / d_{\text{id}}$  (in Prozent) in polykristallinen Si Schichten auf Glas ( $V_S=0$  V,  $t_{\text{off}}=1.6$   $\mu\text{s}$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ .

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die Gitterkonstanten  $d_{id}$  eines kristallinen Si-Standardpulvers aufgeführt.

(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)
$d_{id}$ in Å	3.1355	1.9201	1.6375	1.3577

**Tabelle 2**

Gitterkonstanten  $d_{id}$  in Å des kristallinen Si-Standardpulvers (JCPDS 27-1402) [78].

Für  $f=0$  kHz wurde keine signifikante Änderung  $\Delta d / d_{id}$  der Netzebenenabstände beobachtet. Dagegen zeigen alle mit  $f > 0$  abgeschiedenen Schichten eine Vergrößerung der Gitterkonstanten  $\Delta d / d_{id} > 0$ . Die Körner wachsen bei gepulster Plasmaanregung unter Bedingungen, die zu einer Aufweitung des Si-Netzwerkes führen. Die Vergrößerung der Gitterkonstanten der einzelnen Netzebenen zeigt dabei eine klare Frequenzabhängigkeit (Abb. 36). Wie schon in Kap. 4.2.4 erwähnt, wurde bei dieser Präparationsserie nach den Resultaten der RBS-Untersuchungen keine Korrelation zwischen Ar-Gehalt und Pulsfrequenz festgestellt. Dieses bemerkenswerte Ergebnis legt den Schluss nahe, dass die beobachtete Gitterkonstantenänderung bei hohen Pulsfrequenzen nicht primär durch einen Einbau von Ar hervorgerufen wird, sondern durch veränderte Wachstumsbedingungen, die zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten führen.

Fazit:

Polykristalline Si-Schichten, die im gepulsten Plasma mit  $t_{off}=1.6 \mu s$  abgeschieden wurden, zeigen bei Erhöhung der Pulsfrequenz strukturelle Änderungen. Eine Reduktion des Anteils der  $\langle 110 \rangle$ -orientierten Körner, einer Reduzierung der mittleren Korngrößen sowie eine Aufweitung der Netzebenenabstände. Diese Änderungen sind nicht mit dem Ar-Gehalt korreliert, wie vergleichende RBS Untersuchungen gezeigt haben.

### b) *Einfluss der Pulsfrequenz bei $\Psi=const.$*

In den Untersuchungen zur Plasmadiagnostik (Kap. 4.1) hat sich herausgestellt, dass die Teilchendichten im Plasma neben der Pulsfrequenz auch entscheidend von der in das Plasma eingekoppelten Leistung abhängen. Die Leistungseinkopplung ins Plasma erfolgt bei der gepulsten Plasmaanregung periodisch während des Zeitintervalls  $t_{on}$ . Um möglichst hohe Impulsleistungen zu erzielen, ist es daher günstig das Zeitintervall  $t_{on}$  so klein als möglich zu wählen. Dies kann durch eine Verkleinerung des Tastverhältnisses  $\Psi$  erreicht werden. Als Tastverhältnis wurde im folgenden  $\Psi=0.6$  gewählt, da dies gemäß den experimentellen Randbedingungen das kleinstmögliche Tastverhältnis darstellt. Vor diesem Hintergrund wurde eine Serie von pc-Schichten präpariert, die bei  $\Psi=0.6$  unter hohen Plasmaleistungen  $\langle P \rangle$  präpariert wurden (Tabelle 3). Für  $f=0$  kHz wurden 2 Filme bei niedrigen und hohen mittleren Plasmaleistungen  $\langle P \rangle$  präpariert, um Informationen über einen möglichen Einfluss der Plasmaleistung und somit auch der Depositionsrate  $r$  zu erhalten.

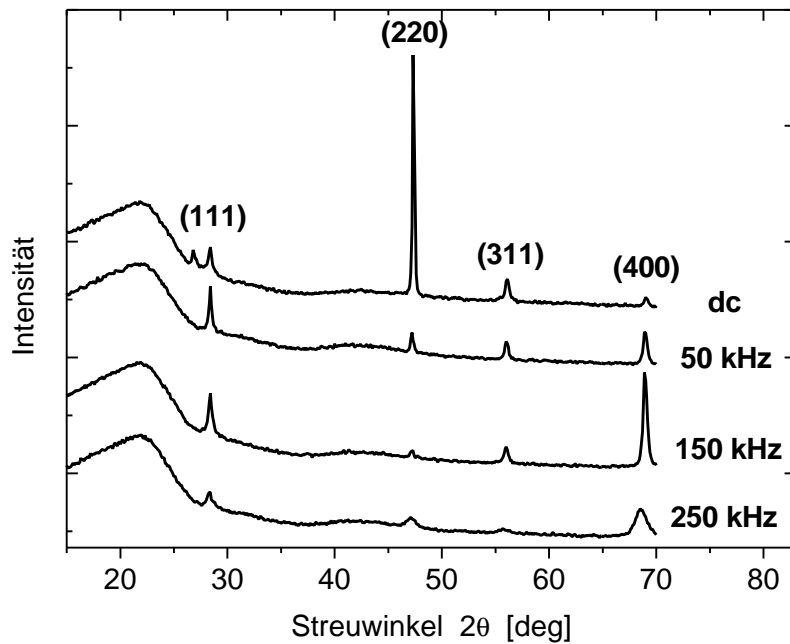
Probe	f [kHz]	$V_s$ [V]	$\langle P \rangle$ [W]	r [nm/ min]	d [nm]
PR032-1	0	0	278	46	$1431 \pm 25$
PR033-1	0	0	1315	251	$1655 \pm 54$
PR033-2	50	0	252	41	$1422 \pm 21$
PR033-3	150	0	862	149	$1404 \pm 18$
PR033-4	250	0	823	137	$1212 \pm 25$

**Tabelle 3**

Übersicht der röntgenographisch untersuchten Si-Schichten, die bei Variation von  $f$  mit  $\Psi=0.6$  abgeschieden wurden.

Die Diffraktogramme der so präparierten Si Schichten ( $T_s=450^\circ\text{C}$ ) auf Glas sind in Abb. 37 zu sehen. Für  $f=0$  kHz wird die  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung bestätigt, sowie auch das Auftreten des  $(111^-)$ -Reflexes, und zwar für beide Proben, d.h. unabhängig von der Wachstumsrate. Für gepulste Depositionen ( $f>0$  kHz) wird eine signifikante Reduktion des  $(220)$ -Reflexes beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Erhöhung des Substratpotentials (Abb. 32) für  $V_s=-100$  V festgestellt. Anders als dort ist aber hier die

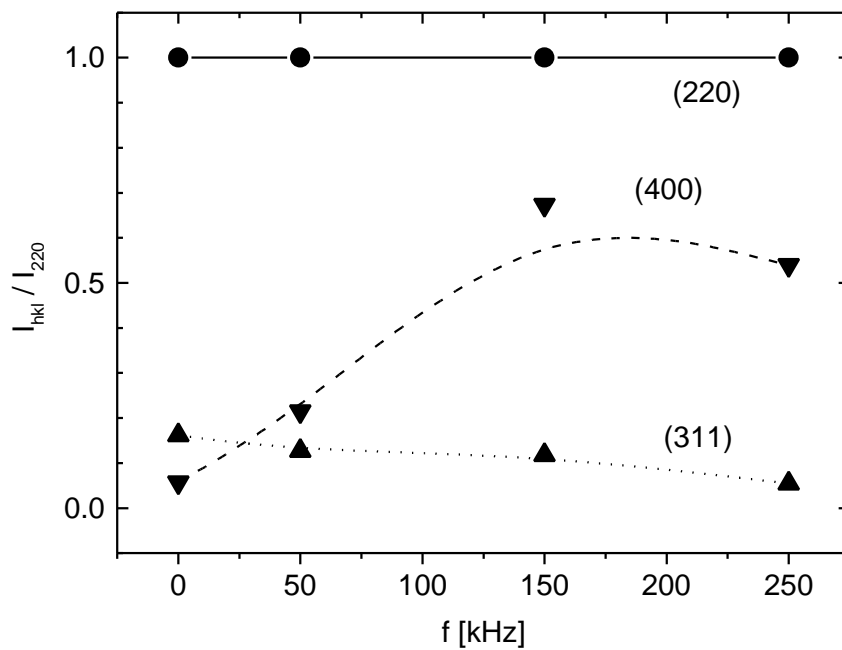
Unterdrückung des (220)-Reflexes mit einer deutlichen Erhöhung des (400)-Reflexes verbunden.



**Abb. 37**

Röntgendiffraktogramme (Rohdaten ohne Hintergrundkorrektur) von pc-Si ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ) Schichten auf Glas ( $V_S=0\text{ V}$ ) als Funktion der Plasma-Pulsfrequenz  $f$  mit  $\Psi=0.6$ .

Abb. 38 zeigt die relativen integralen Reflexintensitäten  $I_{hkl}/I_{220}$  als Funktion von  $f$ .

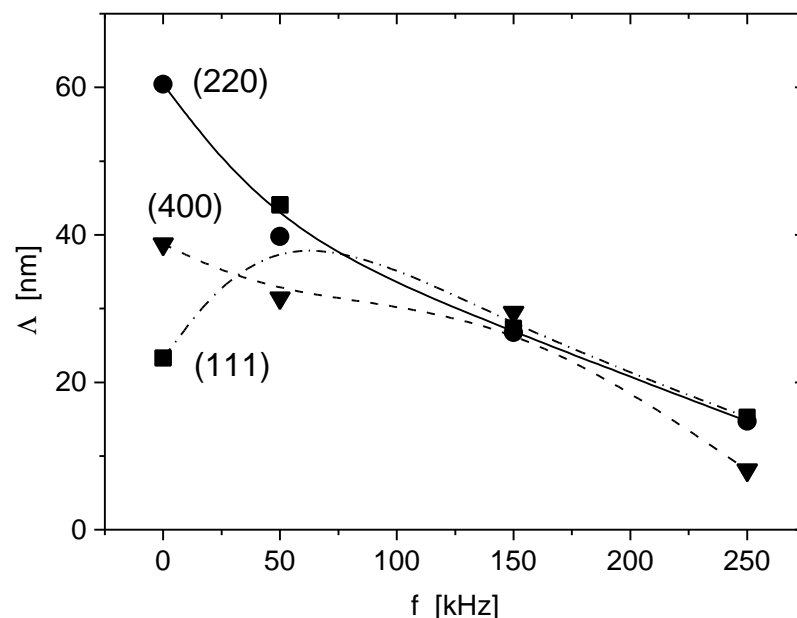


**Abb. 38**

Relative integrale Reflexintensitäten  $I_{hkl}/I_{220}$  von Si-Schichten ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $V_S=0\text{ V}$ ,  $\Psi=0.6$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ .

In Abb. 38 zeigt sich, dass in der hier untersuchten Probenserie mit steigender Pulsfrequenz das Verhältnis  $I_{400}/I_{220}$  stark anwächst. Der bereits für Proben mit  $t_{\text{off}}=\text{const.}$  beobachtete Trend in der Frequenzabhängigkeit wird somit für die mit festem Tastverhältnis präparierte Serie bestätigt. Eine Erhöhung der Pulsfrequenz führt zu fundamentalen Änderungen der Kristallitorientierungen in Si-Schichten, die mit gepulster Plasmaanregung abgeschieden wurden. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn man mit Hilfe einer quantitativen Auswertung der integralen Reflexintensitäten  $I_{hkl}$  die tatsächliche Dichte der  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Kornbereiche berechnet und miteinander vergleicht. Mit einer solchen Auswertung erhält man relative Kornpopulationen, anhand derer man weitergehende Informationen über die Struktur von polykristallinen Si-Schichten gewinnt. Ein entsprechender Formalismus und die daraus zusätzlich gewonnenen Erkenntnisse werden nachfolgend in Kap. 5.2 diskutiert. Dort werden die gemessenen Reflexintensitäten bezüglich der voneinander verschiedenen Strukturfaktoren, Reflex-Multiplizitäten und Lorentz-Polarisationsfaktoren korrigiert bzw. renormiert.

Die nach der Scherrer-Formel [79] bestimmten Korngrößen (Abb. 39) weisen ebenfalls den bereits von den anderen Serien bekannten Trend zu kleineren Werten auf.



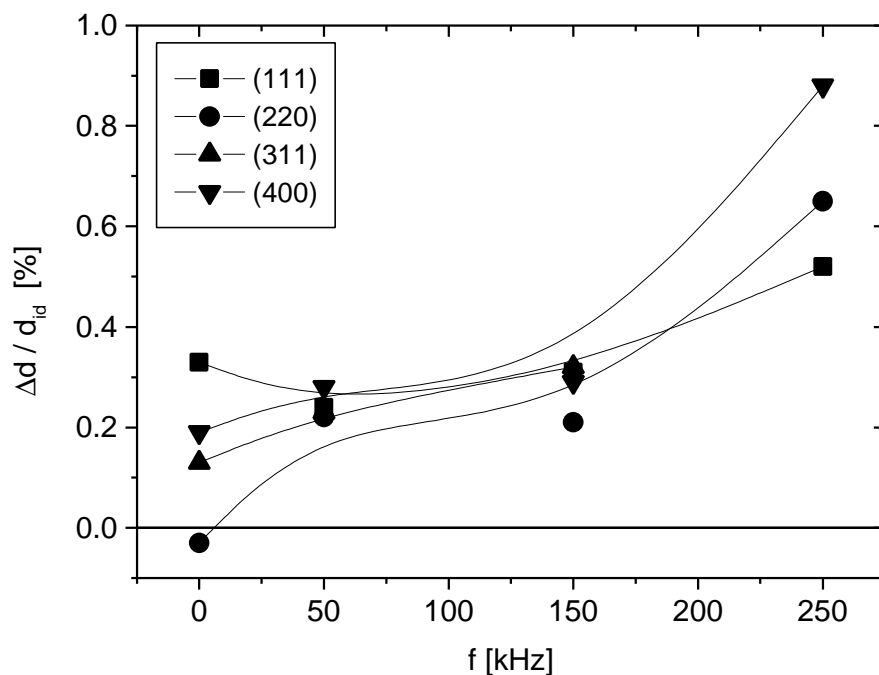
**Abb. 39**

XRD-Korngröße der  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$  orientierten Körner von pc-Si Schichten auf Glas ( $V_s=0$  V,  $\Psi=0.6$ ) als Funktion der Plasma-Pulsfrequenz  $f$ . Die Berechnung erfolgte anhand der Scherrer-Formel [79].



Die Größen der  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 100 \rangle$  orientierten Körner liegen im Bereich von 10-60 nm. Bei  $\Psi=0.6$  und hohen Plasmaleistungen beobachtet man mit zunehmenden Pulsfrequenzen eine Abnahme der Korngrößen.

Zusammenfassend tritt bei hohen Pulsfrequenzen eine Änderung der bevorzugten Kornorientierung hin zu einem  $\langle 100 \rangle$  orientierten Wachstum auf während parallel dazu eine Verkleinerung der Korngrößen stattfindet. Für  $f=50$  kHz und  $f=150$  kHz findet bereits ein  $\langle 100 \rangle$  orientiertes Kornwachstum statt, während zugleich die Größe der  $\langle 100 \rangle$  orientierten Körner nahezu identisch bleibt. Bei höheren Frequenzen (250 kHz) hingegen tritt für alle untersuchten Orientierungen eine drastische Verkleinerung der Korngrößen auf. Dieses Optimum bei 50-150 kHz spiegelt sich auch in den Gitterkonstantenänderungen der Si-Schichten wider (Abb. 40).



**Abb. 40**

Relative Gitterkonstantenänderung  $\Delta d / d_{id}$  (in Prozent) in pc-Si Schichten auf Glas ( $V_S=0$  V,  $\Psi=0.6$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ .

Nach der kleinen Gitterkonstantenänderung  $\Delta d/d_{id}=-0.03$  % des (220) Reflexes zu urteilen, sind die Körner für  $f=0$  kHz in Richtung der Schichtnormalen  $\langle 110 \rangle$  wenig verspannt. Für die anderen Kornorientierungen beobachtet man auch für  $f=0$  kHz Änderungen der Gitterkonstanten im Bereich von  $0.13$  %  $<\Delta d/d_{id}< 0.33$  % Während  $\Delta d/d_{id}$  bis 150 kHz nahezu konstant bleibt, kommt es bei 250 kHz zu einem Anstieg auf Werte bis  $\Delta d/d_{id}=0.9$  %.

Zwischen 50-150 kHz existiert also ein Bereich innerhalb dessen im Vergleich zu  $f=0$  kHz keine wesentliche Änderung der Gitterkonstanten auftritt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels haben gezeigt, dass bei gepulster Plasmaanregung mit zunehmendem  $f$  ein Trend zu einem  $\langle 100 \rangle$  texturierten Wachstum zu beobachten ist. Wie weitere Untersuchungen bei  $\Psi=0.6$  und *niedrigeren Plasmaleistungen* von  $\langle P \rangle=100$  W gezeigt haben tritt unter diesen Bedingungen *kein*  $\langle 100 \rangle$  texturiertes Wachstum mehr auf. Im Hinblick auf eine Texturentwicklung ist bei gepulster Plasmaanregung also eine kritische Leistung erforderlich. Nach einer quantitativen Auswertung der integralen Reflexintensitäten  $I_{hkl}$ , wie sie in Kap. 5.2 diskutiert werden wird, entwickelt sich in den hier vorgestellten Experimenten bereits für  $\langle P \rangle=250$  W bei  $f=50$  kHz eine ausgeprägte  $\langle 100 \rangle$  Textur.

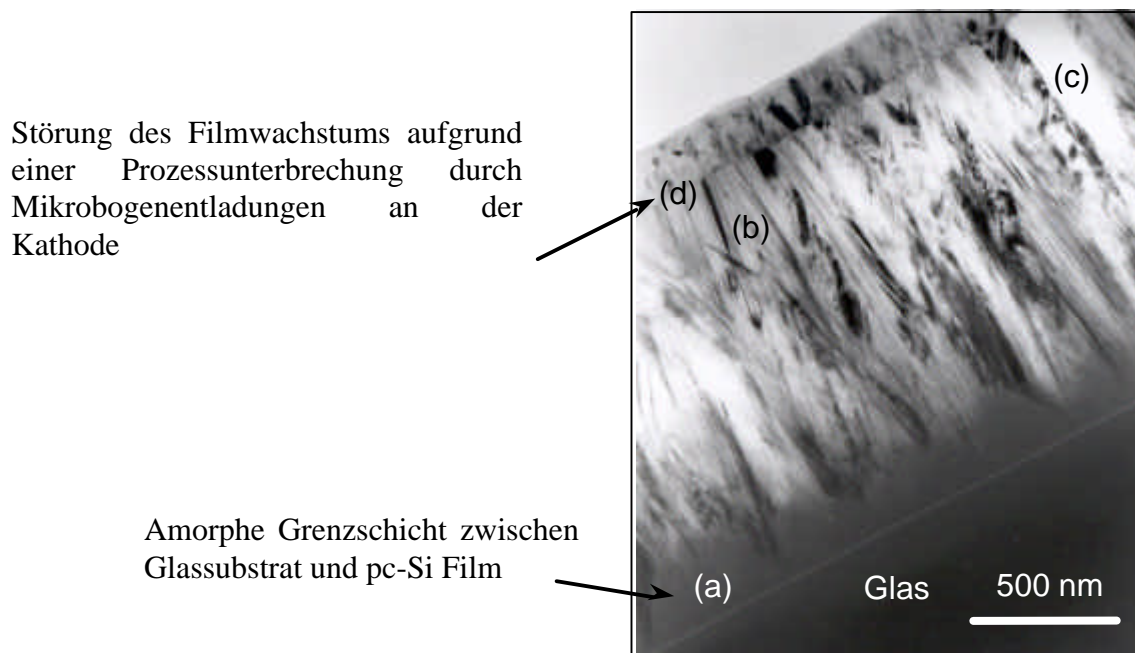
In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse von röntgenographischen Untersuchungen an polykristallinen Si-Schichten, die mit hohen Raten (41 - 251 nm/min.) bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  auf Glas abgeschieden wurden, vorgestellt. Die folgenden Befunde sprechen für einen zusätzlichen nicht thermischen Energieeintrag durch im Plasma erzeugte Ionen, der das Wachstum der Schichten signifikant modifiziert :

- Bei  $f=0$  kHz und  $V_S=0$  V zeigen gesputterte Si-Schichten auf Glas eine ausgeprägte  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung. Darüber hinaus tritt im Röntgendiffraktogramm ein markanter Zusatzreflex bei  $2\theta=26.8^\circ$  auf, welcher mit Fehlern in der Netzebenenstapelfolge in Verbindung gebracht werden kann.
- Bei  $f=0$  kHz und *Variation des Substratpotentials*  $V_S$  beobachtet man in pc-Si Schichten auf Glas bei moderaten mittleren Ionenenergien (10-15 eV) die gleichen Ergebnisse wie oben. Bei sehr großen Werten von  $V_S=-100$  V verschwindet hingegen die  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung. Damit einhergehend beobachtet man eine Überhöhung des (400) Reflexes in Bezug auf die anderen Reflexe und zugleich eine starke Verbreiterung der Beugungsreflexe.
- Bei *Variation der Pulsfrequenz*  $f$  und konstantem Substratpotential  $V_S=0$  V wird eine signifikante Änderung der bevorzugten Kornorientierung von zu einem  $\langle 110 \rangle$ - zu einem  $\langle 100 \rangle$  orientierten Wachstum beobachtet. Bei hohen Puls-Frequenzen kommt es zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten. Die Korngrößen liegen orientierungsabhängig im Bereich von 10-60 nm und zeigen eine Verkleinerung bei hohen Puls-Frequenzen.
- Im Hinblick auf eine Texturentwicklung ist bei gepulster Plasmaanregung eine kritische Leistung erforderlich. In den hier vorgestellten Experimenten entwickelt sich bereits für  $\langle P \rangle=250$  W bei  $f=50$  kHz ( $\Psi=0.6$ ) eine ausgeprägte  $\langle 100 \rangle$  Textur. Vergleichende Experimente bei  $\Psi=0.6$  und *niedrigeren Plasmaleistungen* von  $\langle P \rangle=100$  W zeigen, dass unter diesen Bedingungen *kein*  $\langle 100 \rangle$  texturiertes Wachstum mehr auftritt.

#### 4.4 Mikrostruktur kristalliner Siliziumschichten auf Glas (TEM)

Die mit den bisher angewandten Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse bezogen sich immer auf das Schichtvolumen und konnten prinzipiell keine orts aufgelösten Aussagen gestatten. Detailliertere Informationen über die orts aufgelöste Mikrostruktur von pc-Si Schichten auf Glas konnten mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gewonnen werden. Nach den in Kap.3.4 beschriebenen Präparationsschritten wurden aus einigen Proben TEM-Präparate angefertigt. Untersucht wurden die in Kap. 4.3.3 vorgestellten Proben. An diesen wurden im TEM sowohl Querschnitts- (cross-section) als auch Aufsichts- (plane-view) Untersuchungen durchgeführt.

##### 4.4.1 TEM-Untersuchungen an $\langle 110 \rangle$ -texturierten Si-Schichten ( $f=0$ kHz)



**Abb. 41**

TEM-Querschnittsaufnahme einer Si-Schicht auf Glas ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $f=0$  kHz,  $V_S=0$  V,  $d=1.6\text{ }\mu\text{m}$ ,  $r=251\text{ nm/min}$ ).

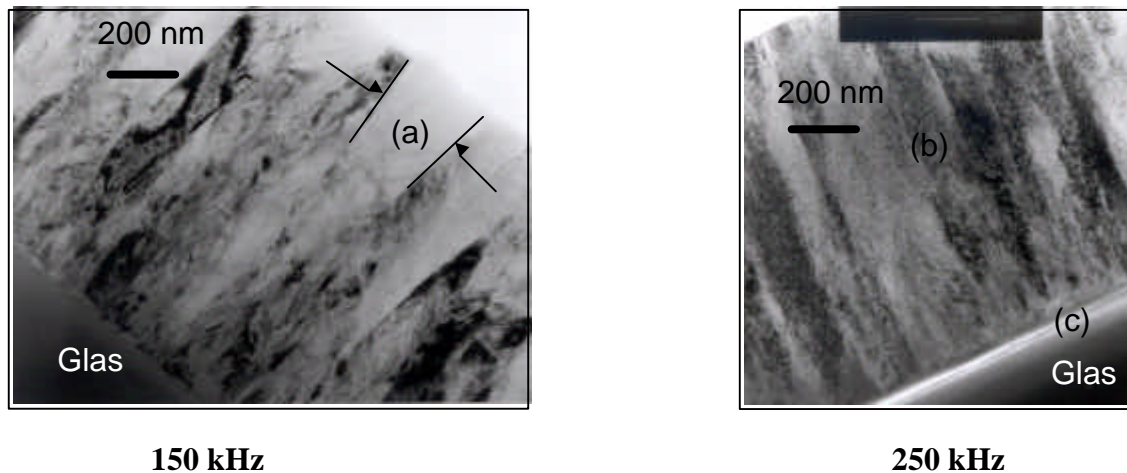
In Abb. 41 ist die Aufnahme einer TEM-Querschnittspräparation einer Si-Schicht zu sehen, die bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  auf Glas unter dc-Plasmaanregung ( $f=0$  kHz,  $V_S=0$  V) abgeschieden wurde. Die Struktur der Schicht ist komplex und weitgehend ähnlich zum mikrokristallinen Silizium,

wie es beim Wachstum in der PECVD entsteht [85-87]. Ausgehend vom Substrat beobachtet man ein bis zu  $\approx 250$  nm dickes amorphes Initialwachstum, in Abb. 41 mit (a) gekennzeichnet. Ein solches amorphes Initialwachstum ist charakteristisch für das Siliziumwachstum auf Fremdsubstraten bei niedrigen homologen Temperaturen und wird auch in den meisten Fällen bei der Niedertemperatur-Abscheidung von Si auf Fremdsubstraten mit CVD-Prozessen beobachtet. Das Auftreten eines Phasenübergangs von einem amorphen zu einem kristallinen Si-Wachstum beim Wachstum auf Fremdsubstraten kann nach Birkholz et al. [88] im Rahmen der Ostwaldschen Stufenregel interpretiert werden. Danach durchläuft das Schichtwachstum während der Initialstadien metastabile Phasen mit abnehmender freier Energie. In Abb. 41 erkennt man weiterhin, dass nach einer kritischen Schichtdicke von bis zu  $\approx 250$  nm eine kegelförmige Keimbildung und ein nachfolgendes Kristallitwachstum erfolgt. Treffen benachbarte Kristallite aufeinander, findet danach ein weitergehendes kolumnares Wachstum statt, das durch die Anwesenheit von vielen Zwillingslamellen (b) gekennzeichnet ist. Bei (c) ist deutlich ein ausgedehnter einzelner Kristallit zu erkennen. Nach den Röntgenbeugungsexperimenten (Kap. 4.3.3) zeigen die Kristallite eine  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Die Wachstumsrate dieser Schicht betrug 251 nm/min. Eine Hochratenabscheidung ( $> 100$  nm/min) von kristallinen Si-Schichten mit dc Plasmaregung ist aufgrund von Mikrobogenentladungen an der intrinsischen Kathode nur eingeschränkt möglich, da dies unter Umständen ein Unterbrechung des Depositionsprozesses zur Folge hat. Im vorliegenden Beispiel kam es zu starken Mikrobogenentladungen. Dies führte, wie bei (d) zu erkennen ist, zu einer Unterbrechung des Wachstums. Abb. 41 demonstriert somit auch anschaulich die Grenzen der dc-Sputterdeposition zur Hochratenabscheidung von Si-Schichten.

#### 4.4.2 TEM-Untersuchungen an $\langle 100 \rangle$ texturierten Si-Schichten ( $f=150,250$ kHz)

Im folgenden wurden mit TEM die in Kap. 4.3.3 vorgestellten pc-Si Proben auf Glas untersucht, die unter gepulster Plasmaanregung mit  $\Psi=0.6$  abgeschieden wurden. Diese Schichten zeigen nach den obigen XRD-Ergebnissen ein ausgeprägte  $\langle 100 \rangle$  Vorzugsorientierung der Kristallite. Bei 150 kHz sind einzelne ausgedehnte Körner (a) mit lateralen Dimensionen von 200-300 nm zu erkennen (Abb. 42). Die Körner stellen einzelne Kristallite dar, die jedoch im Korninneren zum Teil stark gestört sind. Bei Wachstum unter noch höheren Pulsfrequenzen (250 kHz) zeigten sich in den vorherigen Abschnitten jeweils

ganz charakteristische Modifikationen der strukturellen Eigenschaften, wie z.B. Vergrößerung der Gitterkonstanten, Verkleinerung der Kristallitgrößen, Anstieg der db-Spindichten, u.a.

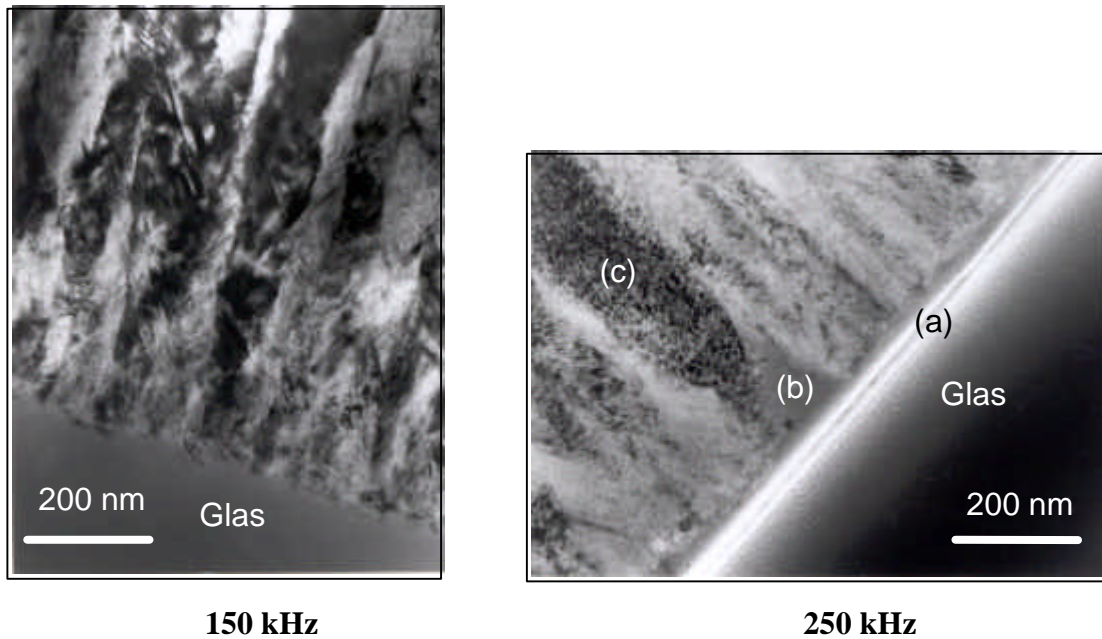


**Abb. 42**

TEM-Querschnittsaufnahmen von pc-Si Schichten auf Glas, präpariert bei 150 kHz (links) und 250 kHz (rechts) Plasmaanregung.

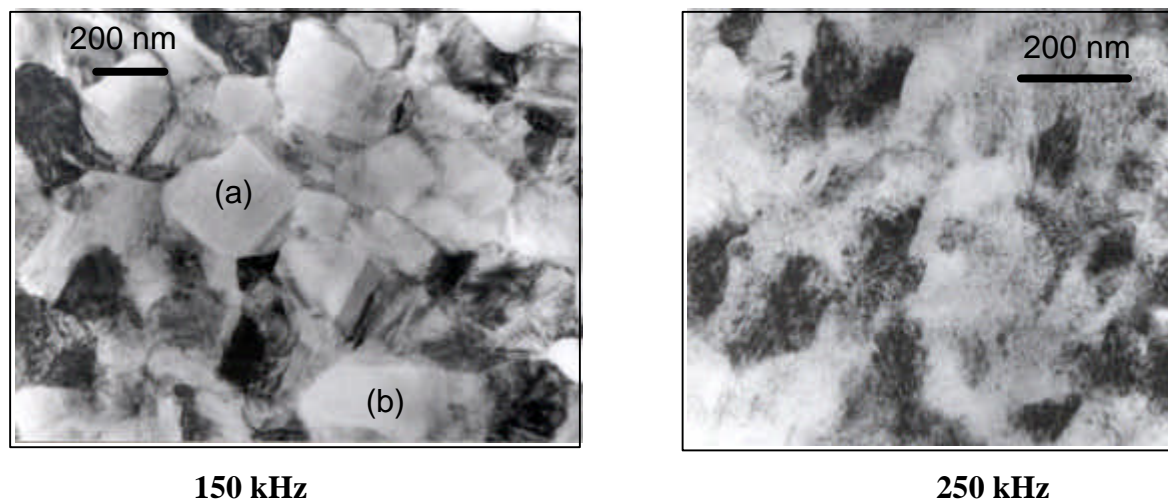
In den TEM Untersuchungen manifestierten sich diese Resultate in Form von sichtbar kleineren Strukturgrößen. Zusätzlich beobachtet man bei 250 kHz im TEM eine körnige Substruktur. Vorläufige Untersuchungen deuten auf verzwillingte Bereiche hin. Die Bestimmung dieser Substruktur und ihre Interpretation ist jedoch noch nicht abschließend geklärt.

Im Gegensatz zur dc-Plasmaabscheidung ( $f=0$  kHz,  $V_S=0$  V) zeigten diese Proben in beiden Fällen, sowohl bei 150 als auch bei 250 kHz, eine deutlich reduzierte amorphe Zwischenschicht (Abb. 43). So ist bei 150 kHz nach den TEM Ergebnissen keine amorphe Zwischenschicht mehr festzustellen. Das Wachstum beginnt an einer breiten Front mit einer direkten Nukleation auf dem Glassubstrat. Bei 250 kHz hingegen waren die Wachstumsbedingungen derart modifiziert, dass es zu einer teilweisen Ablösung, weiße Linie bei (a), der Schicht nach der TEM Präparation vom unterliegenden Glassubstrat gekommen ist. Im Vergleich zu  $f=0$  kHz (Abb. 41) ist die amorphe Zwischenschicht für  $f=250$  kHz (Abb. 43) deutlich reduziert, jedoch existieren zum Teil Bereiche von amorphen Einschlüssen (b), sowie eine körnige Substruktur (c).

**Abb. 43**

Grenzfläche Schicht/Glassubstrat (Querschnitts-TEM) von pc-Si Schichten auf Glas, präpariert bei 150 kHz (links) und 250 kHz (rechts) Plasmaanregung.

Eine TEM-Untersuchung der Schichten in Aufsicht führt zu folgendem Resultat (Abb. 44).

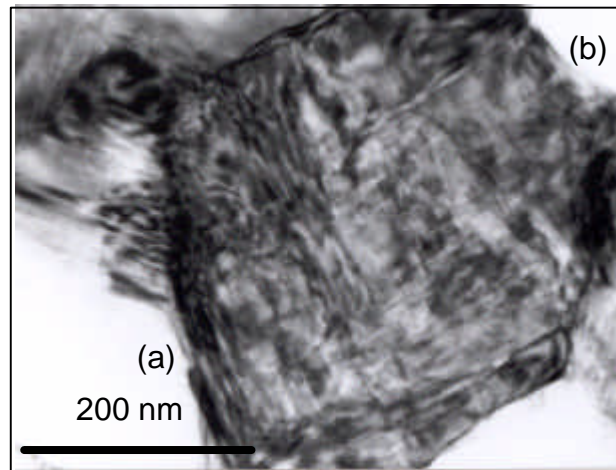
**Abb. 44**

TEM-Aufsicht von pc-Si Schichten auf Glas, präpariert bei  $f=150$  kHz (links) und  $f=250$  kHz (rechts).

In der Aufsicht sind im TEM markante Unterschiede in der Mikrostruktur der Schichten, die bei  $f=150$  kHz und  $f=250$  kHz präpariert wurden, festzustellen. Bei  $f=150$  kHz (Abb. 44 links) sind sehr deutlich einzelne, ausgedehnte Körner (a), (b) mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 400 nm zu erkennen. Es findet also ein ausgeprägt polykristallines Si-Wachstum auf

Glas statt. Im Vergleich dazu sind bei  $f=250$  kHz (Abb. 44 rechts) jedoch nur noch diffuse Strukturen zu beobachten, was mit einer drastischen Reduzierung der Kristallitgrößen verbunden ist.

Abschließend ist in höherer Auflösung ein einzelnes Korn mit einer mittleren lateralen Ausdehnung von 400 nm und den entsprechenden Korngrenzen (a) und (b) dargestellt.



**Abb. 45**

TEM-Aufsicht eines einzelnen pc-Si Kornes (Plasmaanregung  $f=150$  kHz).

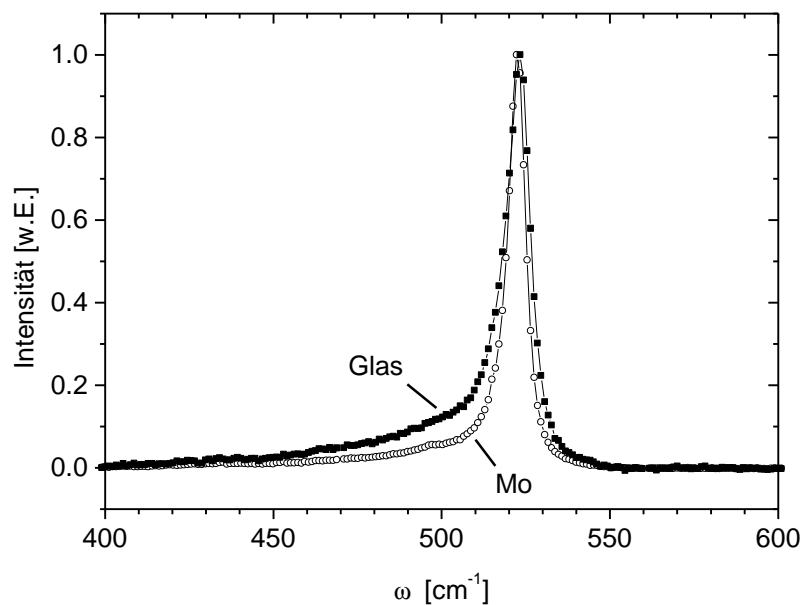


## 4.5 Einfluss des Substratpotentials und des Substrats

Zur Untersuchung des Einflusses des Substratpotentials und des Substrats auf die Schichtstruktur bei gepulster Plasmaanregung wurden Si-Abscheidungen auf elektrisch floatenden Glassubstraten und ganzflächig Mo-beschichtete Glassubstraten durchgeführt. Ein Vergleich mit vorher beschriebenen Experimenten auf Glas, bei denen die Potentialanpassung ( $V_S=0$  V) an die Glasoberfläche mit einer Maske „erzwungen“ wurde, ist allerdings nur bedingt möglich. Denn auf der nicht metallisierten Glasoberfläche stellt sich automatisch das Floatingpotential  $V_S=V_F$  ein. Die Si Deposition erfolgte bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  unter gepulster Plasmaanregung ( $f=150$  kHz,  $\Psi=0.6$ ) mit  $\langle P \rangle=500$  W. Das Substratpotential betrug auf Glas  $V_S=V_F$  und auf Mo  $V_S=0$  V. Die Wachstumsrate betrug  $r=86$  nm/min und war unabhängig vom verwendeten Substrat.

### 4.5.1 Struktur von pc-Si auf Glas und Mo

Sowohl auf Glas als auch auf Mo erfolgte unter den gegebenen Bedingungen polykristallines Si Wachstum, wie den Raman-Spektren (Abb. 46) zu entnehmen ist.

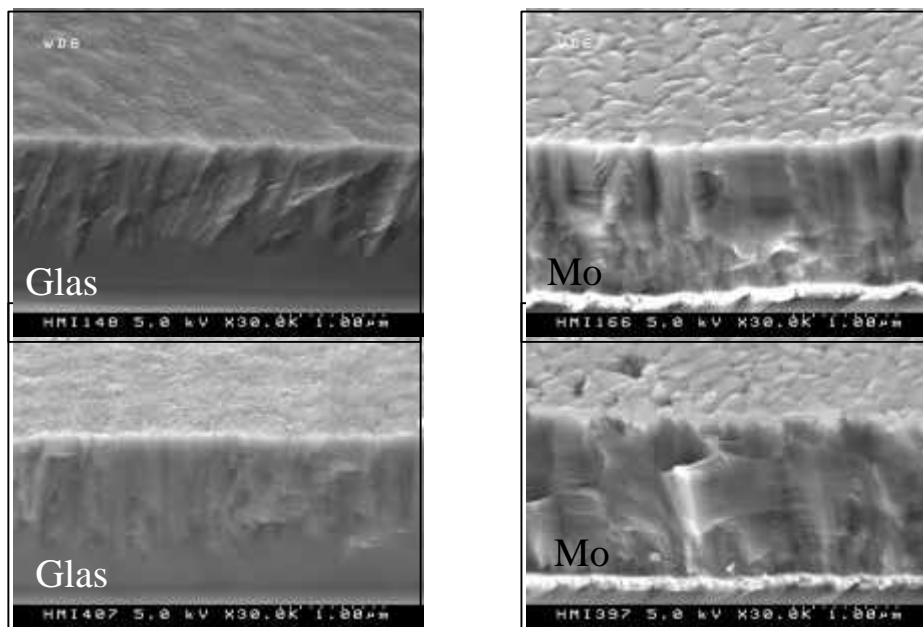


**Abb. 46**

Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}}=632.8$  nm) von pc-Si Schichten ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $d=1.7$   $\mu\text{m}$ ) auf Glas und auf metallisierten Glassubstraten (70 nm Mo).

Die Raman-Spektren der pc-Si Schichten in Abb. 46 zeigen, dass beim Wachstum auf Glas eine Schulter zu kleineren Wellenzahlen auftritt. Dies signalisiert, dass beim Wachstum auf Glas ein geringerer Grad an struktureller Ordnung vorhanden ist, der nach den Ergebnissen aus Kap.4.4 mit dem Vorhandensein eines amorphen Initialwachstums verbunden sein könnte. Zusätzlich ergibt ein Vergleich der Linienbreiten  $\Gamma$  (FWHM) der LO-TO-Phononenbande bei  $\omega=521\text{ cm}^{-1}$ , dass die Linienbreite beim Wachstum auf Glas mit  $\Gamma(\text{Glas})=9.1\text{ cm}^{-1}$  deutlich größer ist als bei Mo  $\Gamma(\text{Mo})=6.4\text{ cm}^{-1}$ . Unter gleichen Depositionsbedingungen ist beim Wachstum auf Mo also ein höherer Grad an struktureller Ordnung in der kristallinen Si-Schicht vorhanden als beim Wachstum auf Glas.

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) ergaben auch deutliche Unterschiede in der Morphologie für Schichten auf verschiedenen Substraten.

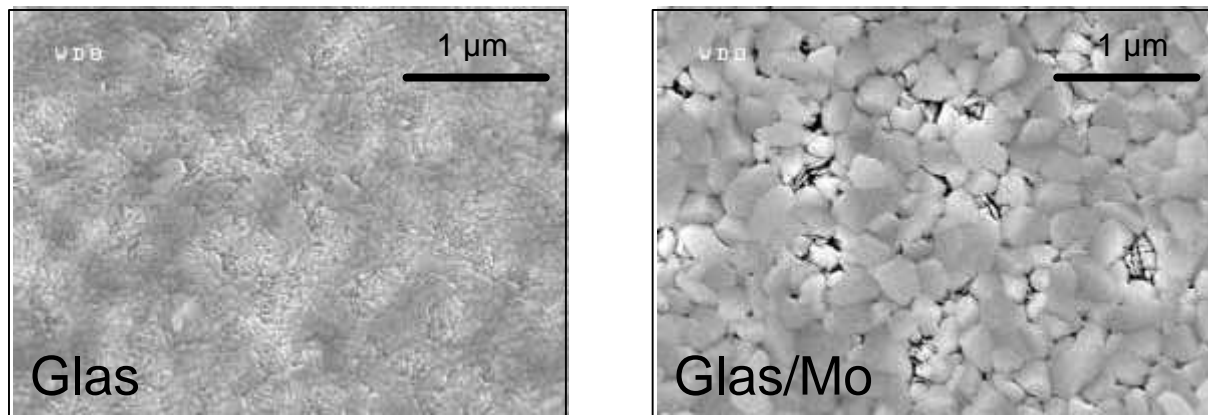


**Abb. 47**

REM-Aufnahme (Bruchkante) von Si auf Glas (links) und Si auf Glas/ 50 nm Ti/ 70 nm Mo (rechts). Oben (unten) ist die Probe vor (nach) einer Secco [89]-Ätze (5s) gezeigt.

Während auf Glas im REM (Bruchkante) eine dicke amorphe Zwischenschicht beobachtet wird (Abb. 47, links) ist eine solche beim Wachstum auf Metall (Mo) nicht zu erkennen (Abb. 47, rechts). Darüber hinaus sind bei beim Wachstum auf Mo sehr deutlich einzelne Kristallite zu beobachten, die sich an an der Oberfläche in Form von markanten Facetten markieren. Dass es sich beim Wachstum auf Mo tatsächlich um polykristallines Wachstum handelt, kann durch eine Ätzung, die bevorzugt Korngrenzen und amorphe Bereiche angreift, überprüft

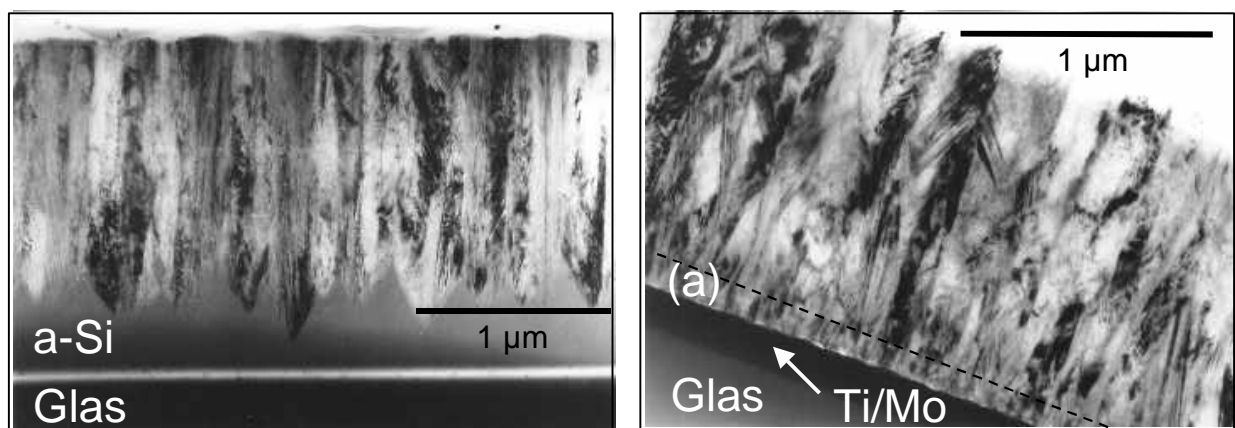
werden. Bereits eine 5s Secco-Ätze [89] liefert einen deutlichen Beweis. Dies ist sowohl im Querschnitt (Abb. 47 untere Reihe) als auch in der Aufsicht (Abb. 48) zu sehen. Während auf Glas nur ein feinkristallines Wachstum erkennbar ist (Abb. 48 links), zeigt sich beim Wachstum auf Mo (Abb. 48 rechts) deutlich das Vorhandensein von ausgedehnten polykristallinen Körnern. Lediglich ein kleiner Anteil von amorphen Bereichen (schwarz) wird dabei vom Ätzprozess angegriffen.



**Abb. 48**

REM-Aufnahme (Aufsicht) von Si auf Glas (links) und Si auf Glas/ 70 nm Mo (rechts) nach einer 5s - Secco [89]-Ätze.

TEM-Querschnittsaufnahmen an obigen Proben konnten zeigen (Abb. 49, links), dass das Wachstum auf Glas bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  mit einer amorphen Zwischenschicht beginnt. Auf Glas ist diese Zwischenschicht sehr ausgeprägt und hat eine Dicke von 150-400 nm, was aus der Literatur bekannt ist [61]. Nach der Nukleation findet ein kegelförmiges Kristallwachstum statt, das anschließend in ein kolumnares Wachstum mit einer kristallinen Substruktur innerhalb der Kolumnen übergeht.

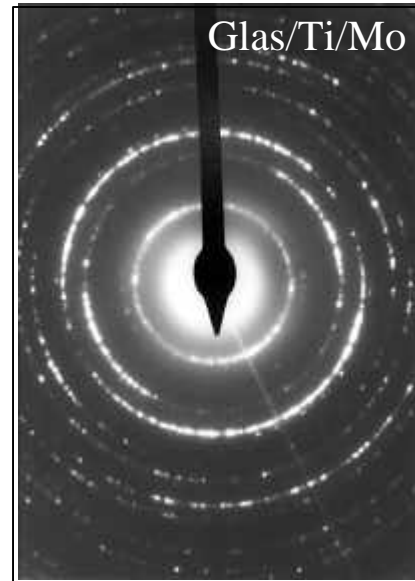


**Abb. 49**

TEM Querschnittsaufnahmen von pc-Si ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ) auf Glas (links) und auf Glas/ 50 nm Ti/ 70 nm Mo (rechts).

Wie schon im vorhergehenden Kapitel 4.4 erwähnt ist ein amorphes Initialwachstum charakteristisch beim Wachstum auf amorphen Fremdsubstraten. Eine völlig andere Situation als auf Glas tritt beim Wachstum auf Metall (Mo) in Erscheinung (Abb. 49, rechts). Beim Wachstum auf Mo konnte im TEM keine amorphe Zwischenschicht festgestellt werden. In diesem Fall findet eine direkte Nukleation des Si auf Mo statt. Dabei kommt es zur Bildung einer polykristallinen Inkubationsschicht (a). Aus dieser Inkubationsschicht wächst dann ein pc-Si Schicht in Form einer Verteilung von einkristallinen Bereichen heraus.

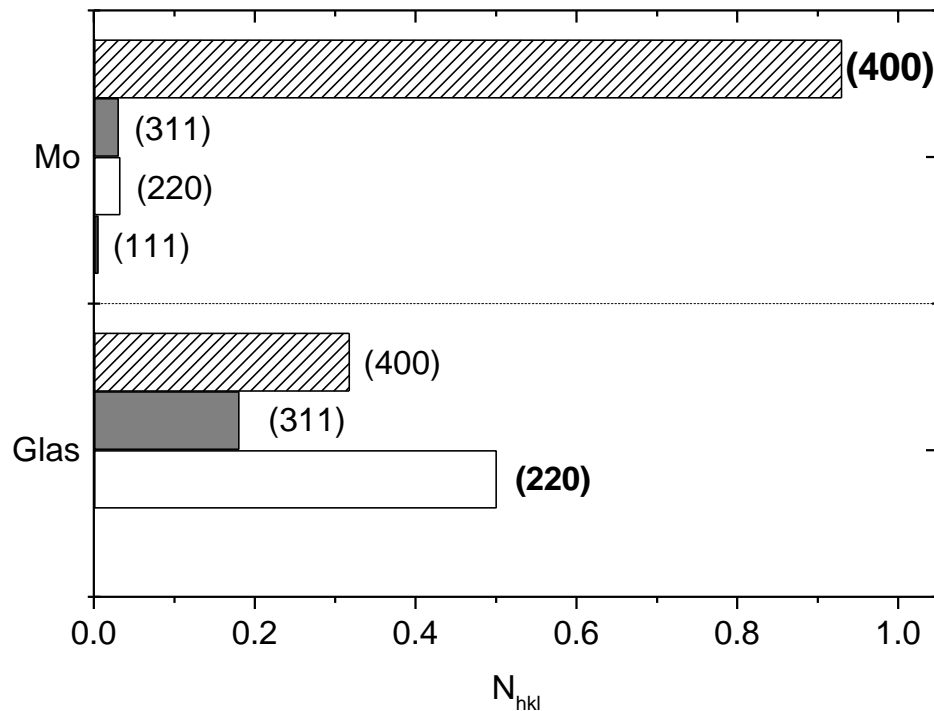
Dabei erstrecken sich einzelne Kristalle von der polykristallinen Inkubationsschicht bis hin zur Filmoberfläche. Dass es sich auf Mo um ein polykristallines Si Wachstum mit einer Verteilung von einkristallinen Körnern handelt, wird durch die TEM-Elektronenbeugung belegt (Abb. 50), die scharfe Debye-Scherrer-Ringe erkennen lässt. Die ungleichmäßige Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Ringe zeigt dabei das Vorhandensein einer ausgeprägten Textur an.



**Abb. 50**

TEM-Elektronenbeugung: Debye-Scherrer Ringe von pc-Si auf Glas/ 50 nm Ti/ 70 nm Mo.

Die pc-Si Schichten auf Glas und auf Mo wurden mittels konventioneller Röntgenbeugung (XRD) in  $\theta$ - $2\theta$  Geometrie hinsichtlich ihrer Kristallitorientierung und der relativen Kornkonzentration  $N_{hkl}$  untersucht. Nach Auswertung der Diffraktogramme mit dem unter 5.2.2 beschriebenen Formalismus [86] ergibt sich das in Abb. 51 dargestellte Resultat. Bei direkter Deposition unter den obigen Bedingungen sind auf Glas 50 % aller Körner  $\langle 110 \rangle$  orientiert,  $\approx 30$  % zeigen einer  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung. Es ist auffallend, dass sich in dem hier vorgestellten Experiment bei  $f=150$  kHz,  $\Psi=0.6$  auf Glas im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kap. 4.3.3 keine  $\langle 100 \rangle$  Textur entwickelt. Ursache hierfür ist nach den bisherigen Erkenntnissen das undefinierte, floatende Substratpotential  $V_S=V_F$ .

**Abb. 51**

Relative Kornkonzentration  $N_{hkl}$  in gesputterten pc-Si Schichten beim Wachstum auf Glas und Mo.

Unter den identischen Plasmabedingungen hingegen beobachtet man auf Mo eine völlig andere Situation. Hier zeigen über 90% aller Körner eine  $\langle 100 \rangle$  Orientierung. Aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen an diesen Proben ergaben sich XRD-Korngrößen im Bereich von 30-55 nm.

In der Aufsicht zeigen sich im TEM (Abb. 52 oben) zugleich deutliche Unterschiede in den lateralen Ausdehnungen einkristalliner Bereiche im Vergleich zwischen Glas und Mo. Die laterale flächenmäßige Ausdehnungen dieser einkristallinen Körner wurden daraufhin mit Bildverarbeitungsmethoden ausgewertet. Eine statistische Auswertung der so erhaltenen Korngrößen führt sowohl auf Glas als auch auf Mo zu charakteristischen Korngrößenverteilungen (Abb. 52 unten). Die Mediane der Korngrößenverteilungen auf Glas und Mo unterscheiden sich deutlich (Abb. 52 unten). Der Median der aus den TEM Auswertungen erhaltenen Korngröße liegt auf Glas bei  $\approx 120$  nm ( $0.014 \mu\text{m}^2$ ). Auf Mo beträgt der Median der Korngrößenverteilung  $\approx 275$  nm ( $0.075 \mu\text{m}^2$ ). Im Vergleich dazu haben die größten Körner auf Glas eine laterale Ausdehnung von  $\approx 300$  nm ( $0.09 \mu\text{m}^2$ ) und  $\approx 450$  nm ( $0.2 \mu\text{m}^2$ ) auf Mo. In beiden Fällen zeigen die Korngrößen eine sogenannte logarithmische Normalverteilung („log-normal“ [90]).

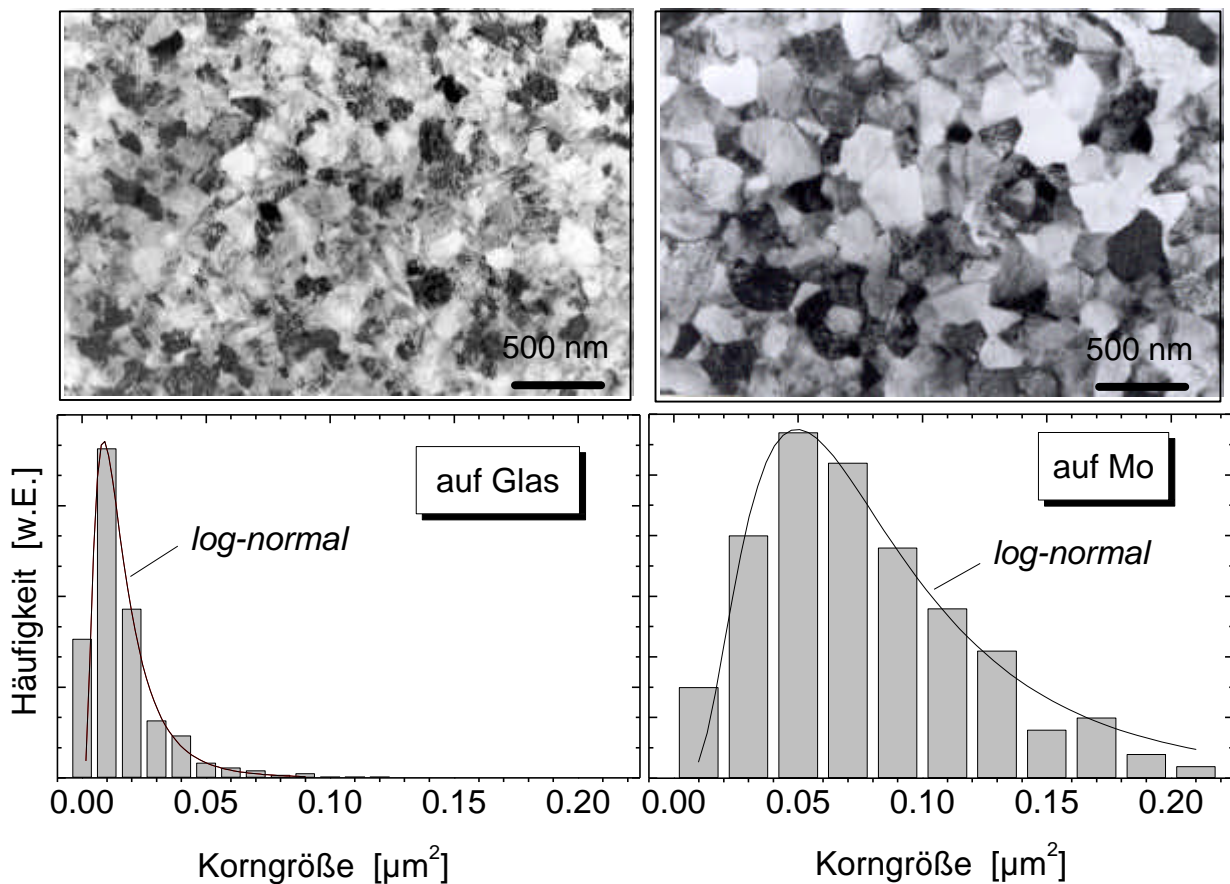


Abb. 52

TEM (Aufsicht) von pc-Si Schichten auf Glas (links) und auf Glas/ 70 nm Mo (rechts). Zusätzlich sind die dazugehörigen Korngrößenverteilungen dargestellt.

Für den Fall des Si-Wachstums auf einem Fremdsubstrat kann eine log-normal Verteilung auf folgende Wachstumsentwicklung zurückgeführt werden: In den Initialstadien des Wachstums findet ein amorphes Anfangswachstum und eine ungehinderte, zufällige Nukleation statt. Durch das nachfolgende Kornwachstum tritt eine Verarmung der amorphen Phase auf was zu einer monoton abnehmenden Korngrößenverteilung führt. Durch das Wachstum bereits nukleierter Körner erfolgt eine Einschränkung des Volumens, in dem eine weitere Nukleation neuer Körner stattfinden kann, was zur Abnahme der Nukleationsrate führt. Dieser Vorgang führt nach Bergmann [91] zu einer log-normal Verteilung der Korngrößen. Auf die hier untersuchten Proben ist diese Modellvorstellung jedoch nicht anwendbar, da beim Wachstum auf Mo keine amorphe Inkubationsschicht und somit auch kein Verarmen der amorphen Phase auftritt. Nach der Nukleation auf Mo erfolgt ein Kristallitwachstum, das durch ein vertikales Überwachsen einzelner Kristallite gekennzeichnet ist.

#### 4.5.1 Besonderheiten der Mo/Si-Grenzfläche

Um den Ursachen der unterschiedlichen Keimbildung auf Glas und Mo nachzugehen, wurde die Mo/Si-Grenzfläche näher untersucht. Die naheliegende Annahme, dass eventuell eine Mo-Silizid-Phase auftritt und die Initialstadien des Si-Wachstums beeinflusst, wurde durch Analytik mit AES und RBS überprüft. AES-Tiefenprofile der Elementverteilungen (hier nicht dargestellt) von Si, Mo und Ti in dicken (1.7  $\mu\text{m}$ ) pc-Si Schichten auf Mo zeigten zunächst, dass im pc-Si Volumen kein Mo vorhanden ist. Im Gegensatz zu einer metall-induzierten *Kristallisation*, die eine *Volumenreaktion* darstellt, könnte das Mo jedoch an der *Grenzfläche* ein metall-induziertes *Wachstum* stimulieren. Umfangreiche RBS-Untersuchungen an 1.4-1.7  $\mu\text{m}$  dicken pc-Si Schichten auf 70 nm Mo zeigen, dass es schon bei Substrattemperaturen von  $T_S=400-450^\circ\text{C}$  zu einer auf die Grenzfläche beschränkten Diffusion von Si in Mo kommen kann. RBS-Kompositionsanalysen an einer Vielzahl von pc-Si Schichten auf Mo ergaben weiterhin, dass sich typischerweise Si-reiche Mischphasen in einem Kompositionsverhältnis von  $\text{Mo}_{0,3}\text{Si}_{0,7}$  bis  $\text{Mo}_{0,35}\text{Si}_{0,65}$  bilden. Ausgehend von den bekannten Mo-Siliziden [92, 93]  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , sowie  $\alpha\text{-MoSi}_2$  und  $\beta\text{-MoSi}_2$  ist unter der Annahme einer Silizidreaktion die Bildung von  $\text{MoSi}_2$  aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse am wahrscheinlichsten. Das Vorhandensein einer Mischphase kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Unter Annahme einer Silizidreaktion zu  $\text{MoSi}_2$  entsteht somit schon bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  ein 170-180 nm dickes  $\text{MoSi}_2$ . Diese Beobachtung wäre gemäss des Mo-Si Phasendiagrammes zunächst nicht zu erwarten gewesen [92].

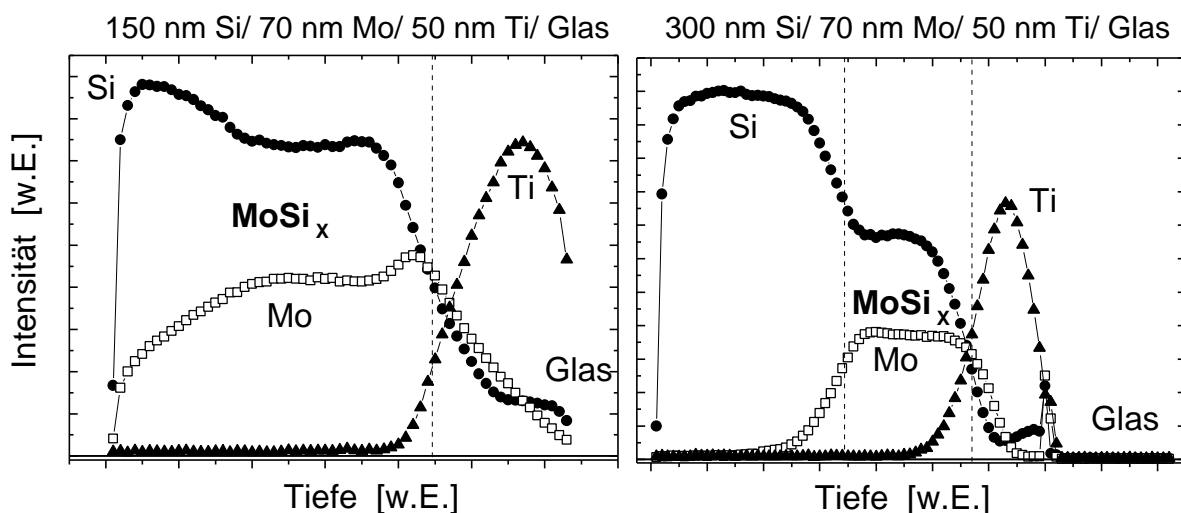
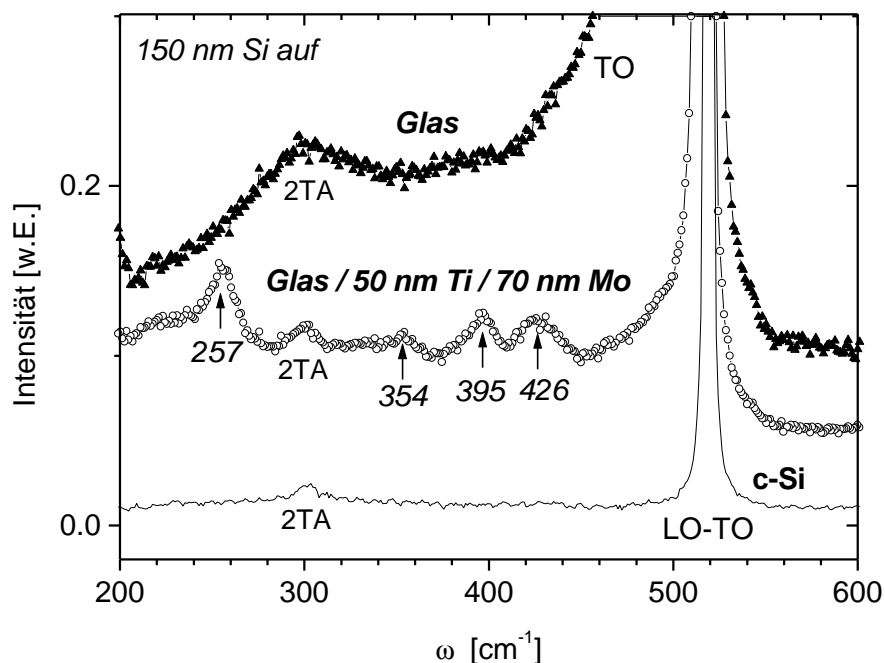


Abb. 53

AES-Tiefenprofile von Si, Mo und Ti in 150 nm (links) und 300 nm (rechts) dünnen pc-Si Schichten bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  auf 70 nm Mo/ 50 nm Ti/ Glas.

Alleine anhand der RBS Untersuchungen kann jedoch prinzipiell keine Information über eine chemische Bindung erhalten werden. Um die Hypothese einer Mo-Silizidbildung weiter zu untersuchen, wurden daher 150 nm und 300 nm dünne pc-Si Schichten bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  auf Mo (70 nm Mo/ 50 nm Ti/ Glas) präpariert und mittels AES analysiert. Die AES-Tiefenprofile zeigen (Abb. 53), dass die Deposition einer 150 nm dünnen Si Schicht bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  auf 70 nm Mo/ 50 nm Ti/ Glas zu einer Diffusion von Si führt. Es erfolgt eine fast vollständige Durchmischung und es bildet sich ein Si-reiches Mo-Silizid. Bietet man bei einem endlichen Mo-Reservoir (70 nm) hingegen zunehmend mehr Si (300 nm) an, so kommt es durch eine Diffusion von Si in Mo zu einer Reaktion zwischen Mo und Si und es bildet sich ein Si-reiches Mo-Silizid. Die Bildung einer stöchiometrischen Silizidphase begrenzt in Folge, dann den weiteren Transport von Si.

Raman-Spektroskopie an 1-2  $\mu\text{m}$  dicken pc-Si Schichten hat generell gezeigt, dass in pc-Si Schichten auf Mo ein höherer Grad an struktureller Ordnung auftritt als auf Glas. Dieses Verhalten wurde auch bei 150 nm dünnen pc-Si Schichten bei  $T_S=450^\circ\text{C}$  beobachtet. Dies bestätigt noch einmal, dass eine direkte Nukleation auf dem Mo-Substrat stattfindet und keine ausgedehnte amorphe Zwischenschicht existiert.



**Abb. 54**

Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}}=632.8\text{ nm}$ ) von dünnen pc-Si Schichten ( $d=150\text{ nm}$ ) auf Glas und auf 70 nm Mo/ 50 nm Ti/ Glas. Zum Vergleich ist das Raman-Spektrum eines kristallinen Si-Wafers (mit 2TA und LO-TO Moden) zu sehen. Die Spektren sind bezüglich des Maximums der LO-TO Phononenmode bei  $521\text{ cm}^{-1}$  normiert.



Darüber hinaus sind den Raman-Spektren (Abb. 54) jedoch noch weitere interessante Details zu entnehmen. Auf Glas findet für  $d_{\text{Si}}=150$  nm ein gestörtes kristallines Wachstum statt, da neben der wohlbekannten, jedoch stark verbreiterten kristallinen LO-TO Phononenmode noch ein amorpher Beitrag (TO) zu erkennen ist. Das Raman-Spektrum von 150 nm Si auf 70 nm Mo/ 50 nm Ti/ Glas hingegen ist charakteristisch für pc-Si, da es eine deutlich reduzierte LO-TO Linienbreite, also einen höheren Grad an Ordnung zeigt. Zusätzlich sind aber markant noch weitere Linien bei 257, 354, 395 und 426  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Arbeiten über Raman-Spektroskopie an dünnen Mo-Siliziden [94, 95] zeigen, dass Mo-Silizide typische Raman-aktive Moden im Bereich von 200-600  $\text{cm}^{-1}$  besitzen. Während tetragonales  $\alpha\text{-MoSi}_2$  Raman-aktive Moden bei 325 und 440  $\text{cm}^{-1}$  besitzt [96] hat hexagonales  $\beta\text{-MoSi}_2$  Raman-aktive Moden bei 210, 260, 395 und 420  $\text{cm}^{-1}$  sowie einige schwächere zwischen 260 und 395  $\text{cm}^{-1}$  [96]. Ein Vergleich mit den hier gemessenen Raman-Moden zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Daher ist davon auszugehen, dass es während des initialen pc-Si Wachstum bei 450°C auf Mo zu einer Bildung von hexagonalem  $\beta\text{-MoSi}_2$  kommt. Somit wächst das pc-Si *nicht* auf Mo sondern auf einem Mo-Silizid.

Zusammenfassend ergeben sich unter obigen Depositionsbedingungen signifikante Unterschiede im Wachstum auf Glas und Mo. Querschnittsanalysen der Schichten mittels TEM haben gezeigt, dass auf Glas eine ausgedehnte amorphe Zwischenschicht mit einer Dicke von 150-400 nm vorhanden ist. Nach der Nukleation tritt ein kolumnares Wachstum mit einer kristallinen Substruktur innerhalb der Kolumnen auf. Innerhalb der Kristallite wurde eine hohe Dichte von Zwillingslamellen beobachtet. Im Vergleich dazu wurde beim Wachstum auf Mo eine direkte Nukleation auf dem Mo beobachtet. Aus einer polykristallinen Inkubationsschicht wächst die Schicht in Form von kristallinen Kolumnen heraus. Nach den röntgenographischen Untersuchungen zeigen beim Wachstum auf Mo über 90% aller Kristallite eine ausgeprägte  $\langle 100 \rangle$  Vorzugsorientierung. Auf Glas gibt es eine Orientierungsverteilung bei der etwa die Hälfte aller Kristallite  $\langle 110 \rangle$  orientiert sind. Dabei haben die Körner beim Wachstum auf Mo eine größere laterale Ausdehnung als auf Glas. Die maximalen lateralen Korngrößen betragen 450 nm auf Mo und 300 nm auf Glas. Die Korngrößen sind sowohl auf Glas als auch auf Mo log-normal verteilt. Beim Wachstum von Si auf Mo wurde an der Grenzfläche zwischen Si und Mo bei  $T_S=450$  °C Silizidbildung festgestellt. Nach den Raman-spektroskopischen Untersuchungen ist von einer Reaktion zwischen Si und Mo zu  $\beta\text{-MoSi}_2$  auszugehen.



## 5 Diskussion

Bei einer dc Plasmaanregung erfolgt eine zeitlich konstante externe Leistungseinkopplung zur Aufrechterhaltung des Plasmas. Im Gegensatz dazu wird bei einer gepulsten Plasmaanregung Leistung periodisch während des Zeitintervalls  $t_{\text{on}}$  in das Plasma eingekoppelt. Dabei können kurzzeitige Spitzenleistungen im kW-Bereich auftreten. Bei gepulster Anregung existiert das Plasma auch ohne externe Leistungseinkopplung ( $t_{\text{off}}$ ) im Bereich ein einigen  $\mu\text{s}$  weiter, wie zeitaufgelöste Langmuir-Sondenmessungen gezeigt haben. Die plasmadiagnostischen Untersuchungen durch zeitaufgelöste Langmuir-Sondenmesstechnik haben ergeben, dass im gepulsten Plasma eine erhöhte Ionendichte  $n_i$  vorhanden ist, die mit der Pulsfrequenz  $f$  ansteigt. Das Plasmapotential  $V_p$  ist positiver als bei einer dc Plasmaanregung und steigt auch mit  $f$  an. Die Untersuchungen der strukturellen Schichtenigenschaften haben gezeigt, dass Ähnlichkeiten zwischen Abscheidungen bei gepulster Plasmaanregung und bei dc Plasmaanregung unter Variation des Substratpotentials  $V_s$  auftreten. In beiden Fällen ist der Energieeintrag in die wachsende Schicht mit  $f$  und  $V_s$  gekoppelt. Raman-spektroskopische, elektronenmikroskopische sowie röntgenographische Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass sowohl  $V_s$  als  $f$  auch einen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Si-Schichten haben. Es hat sich dabei insbesondere herausgestellt, dass der Energieeintrag während des Wachstums entscheidende Auswirkungen auf die Texturentwicklung in pc-Si Schichten hat. Einhergehend mit einem Energieeintrag in die wachsende Schicht gibt es aber auch Anzeichen dafür, dass es zu einer Defektbildung in den Schichten kommen kann. Defekte in den Schichten in Form von Ar-Einbau oder offenen Siliziumbindungen sind gekoppelt mit struktureller Unordnung, wie sie sich in der Änderung der Gitterkonstanten und Linienverbreiterungen in Raman- und XRD-Spektren bemerkbar macht.

Im folgenden werden ausgehend von diesen Ergebnissen 3 Aspekte besprochen. In Kap. 5.1 werden die Eigenschaften der gepulsten Plasmaanregung und ihre Rolle für den Teilchenbeschuss während des Wachstums diskutiert. Bei einem Wachstum unter Teilchenschuss wird die Schichtqualität entscheidend durch eine mögliche Erzeugung von Defekten und damit Unordnung beeinflusst. Kristallinität und Unordnung der Si-Schichten wird mit einer modellhaften Beschreibung in Kap. 5.2 vorgestellt. Die Wechselwirkung von niederenergetischen Teilchen mit der wachsenden Si-Schicht kann zur Unterstützung eines kristallinen Wachstums beitragen. Darüber gibt es einen dominanten Einfluss des Teilchenbeschusses auf die Entwicklung einer Vorzugsorientierung der Si-Kristallite. Diese

beiden Aspekte der Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkungen und ihre Einordnung in bestehende Konzepte werden abschließend in Kap. 5.3 diskutiert.

## 5.1 Rolle der Plasmaanregung für den Energieeintrag

In den vorliegenden Experimenten hat sich gezeigt, dass die Struktur von gesputterten Si Schichten durch externe Prozessparameter wie, z.B. die Pulsfrequenz  $f$  oder das Substratpotential  $V_S$  beeinflusst werden kann. Dabei stellt sich die Frage nach den zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen dieser strukturellen Änderungen in Abhängigkeit von externen Prozessparametern. Die Untersuchungen in Kap. 4.1 zur Charakterisierung der gepulsten Plasmaanregung konnten dazu wertvolle Aufschlüsse liefern. Aus den zeitaufgelösten Langmuir-Sondenmessungen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden. In der für die hier vorgestellten Si-Schichtpräparationen verwendeten Konfiguration des Sputterprozesses treten bei gepulster Plasmaanregung Ionendichten  $n_i$  im Plasma in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  auf. Bei konstanter mittlerer Plasmaleistung von  $\langle P \rangle = 500 \text{ W}$  führt eine Änderung des externen Parameters  $f$  im Vergleich zu einer dc-Plasmaanregung zu einer Erhöhung der Ionendichte um den Faktor 3-5. Die Experimente in Kap. 4.1 haben außerdem gezeigt, dass die Elektronentemperatur in den hier untersuchten gepulsten Plasmen im Bereich von  $T_e = 2-5 \text{ eV}$  liegt und im Vergleich zu einem dc Plasma im zeitlichen Mittel erhöht ist. Das Vorhandensein einer erhöhten Elektronentemperatur und die wahrscheinliche kurzzeitige Existenz heißer Elektronen [54] legt an dieser Stelle die Vermutung nahe, dass im Plasma möglicherweise eine Nachionisation gesputterter Si-Atome erfolgt. Diese können als  $\text{Si}^+$  Ionen zusätzlich zu den  $\text{Ar}^+$  Ionen zu einem Teilchenbeschuss während des Si-Wachstums beitragen. Zu einer Klärung dieser Hypothese sind jedoch weitergehende experimentelle Untersuchungen erforderlich.

Weiterhin wurde bei festem  $f$  auch ein Anstieg von  $n_i$  mit  $\langle P \rangle$  beobachtet. Dies zeigt, dass man mit den beiden Größen  $f$  und  $\langle P \rangle$  einen direkten Zugriff auf  $n_i$  hat. Möchte man nun durch Wahl des externen Parameters  $f$  kontrolliert den internen Parameter  $n_i$  einstellen, so ist damit aber gleichzeitig eine Änderung des zeitabhängigen Plasmapotentials  $V_P$  verknüpft, wie die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 4.1 zeigen.  $V_P$  hat einen direkten Einfluss auf den Energieeintrag durch Teilchen aus dem Plasma auf ein Substrat mit einem Potential  $V_S$ . Durch die Potentialdifferenz  $V_P - V_S$  wird in Abhängigkeit von  $V_P$  bzw.  $V_S$  die mittlere Energie  $\langle E \rangle$  der aus dem Plasma auf das Substrat treffenden Spezies festgelegt. In der Regel sind die aus dem Plasma auf die Schicht treffenden Spezies aber nicht monoenergetisch, sondern besitzen eine breite Energieverteilung  $\zeta(E)$ , welche experimentell nur schwer zugänglich ist. Dieser Umstand ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn man den Teilchenbeschuss in

einem engen, niederenergetischen Energiefenster kontrollieren will. Der Energieeintrag bei einer mittleren Energie  $\langle E \rangle$  wird durch die Teilchenstromdichten von Ionen  $j_{\text{ion}}$ , Elektronen  $j_e$  und von Neutralteilchen  $j_n$  bestimmt. Der Energieeintrag durch Neutralteilchen erfolgt vorrangig durch am Target reflektierte neutralisierte Ar-Ionen und sollte im Impulsbetrieb aufgrund der im zeitlichen Mittel niedrigeren Kathodenpotentiale  $V_K$ , die typischerweise im Bereich von  $V_K=300-700$  V liegen, sinken. Über die externen Parameter  $f$  und  $\langle P \rangle$  hat man, wie oben gezeigt wurde, sowohl Zugriff auf die Ionendichte  $n_i$  und Elektronendichte  $n_e$  im Plasma als auch auf das Plasmapotential  $V_P$ . Diese Parameter können nur im Hinblick auf die mittlere Teilchenenergie diskutiert werden. Eine Differenzierung der einzelnen Spezies ist nicht möglich. Auch bleibt an dieser Stelle die Frage der Teilchenstromdichten offen, da elektrische Messungen der Stromdichte auf das Substrat immer eine Summe aus Elektronen- und Ionenstromdichten darstellen. Ein detailliertes Verständnis der spezifischen Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkungen während des Wachstums erfordert eine umfassende Kenntnis der Energieverteilungen und Stromdichten der Spezies, was durch zeit- und massenaufgelöste Messungen der Teilchenstromdichten am Substrat bestimmt werden könnte.

Im Vergleich zu einer dc Plasmaanregung erfolgt das Wachstum im Impulsbetrieb unter erhöhten Teilchenbeschuss und damit unter einem erhöhtem Energieeintrag. Einen erhöhten Energieeintrag kann man partiell auch durch ein negatives Substratpotential  $V_S$  realisieren. Bei konstantem Plasmapotential  $V_P$  wird dabei die mittlere Teilchenenergie  $\langle E \rangle$  gemäß  $V_P - V_S$  erhöht. In Abhängigkeit von  $V_S$  treten Änderungen in der Struktur von gesputterten Si-Schichten, wie die Ergebnisse in Kap. 4.2 und 4.3 gezeigt haben, auf. Im Unterschied dazu ist der Energieeintrag bei der Impulsanregung aber darüber hinaus durch eine zusätzliche Erhöhung der Ionendichte  $n_i$  im Plasma gekoppelt. Damit stehen bei der Impulsanregung zusätzliche Freiheitsgrade zur Modifizierung von internen Plasmaparametern zur Verfügung. Dies macht aber zugleich deutlich, dass es sich bei dem hier eingesetzten Abscheideverfahren, aufgrund räumlicher Inhomogenitäten der magnetischen Feldverteilung sowie der sich zeitlich ändernden Plasmaparameter, um ein hochkomplexes System handelt. Um mit diesem Verfahren einen kontrollierten Energieeintrag in einem definierten Energiefenster durchzuführen, sind daher weitergehende Untersuchungen der internen Plasmaparameter sowie der auf das Substrat treffenden Teilchenstromdichten erforderlich.

## 5.2 Morphologie und Struktur kristalliner Siliziumschichten

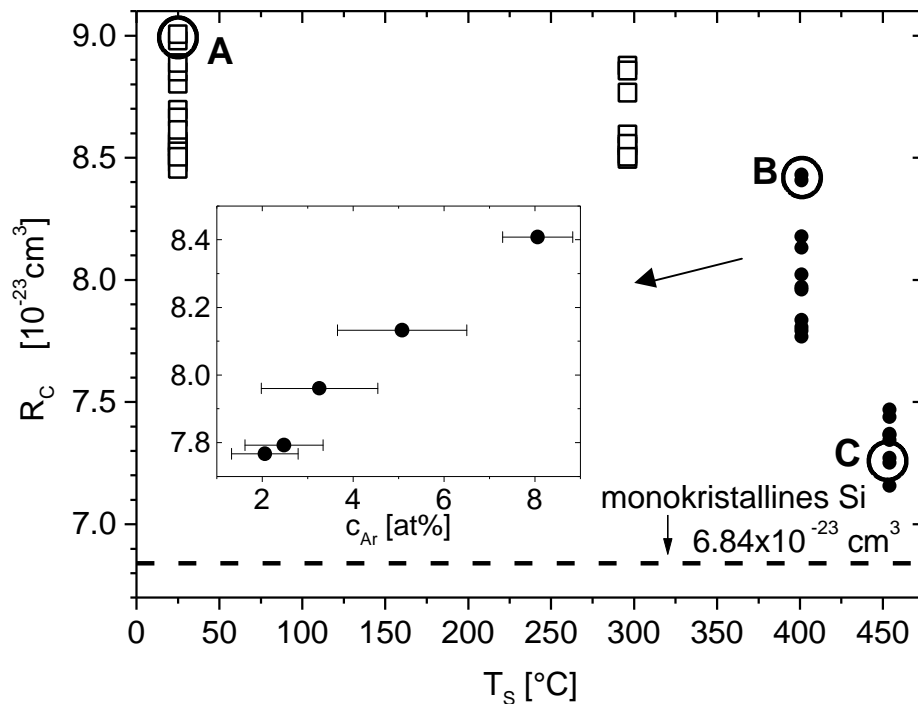
### 5.2.1 Morphologie

Ein energetischer Teilchenbeschuss in einem günstigen Energiefenster von 5-20 eV fördert ein kristallines Filmwachstum [18-20, 22]. Dabei ist es bedeutsam, den Teilchenbeschuss in diesem engem Energiebereich durchzuführen und höherenergetischen Teilchenbeschuss ( $> 20$  eV) der wachsenden Schicht zu verhindern. Treffen hingegen während des Wachstums höherenergetische Spezies auf die Schicht, so kommt es zu einer Bildung von Defekten und es entsteht strukturelle Unordnung. Die in diesem Fall in einem heterogenen Siliziumnetzwerk auftretenden Defekte sind Punktdefekte in Kristalliten oder in amorphen Bereichen. Die Raman-spektroskopischen Ergebnisse aus Kap. 4.2 zeigen, dass Defektbildung und Unordnung in Si-Schichten mit einem Einbau von Inertgas (Ar) verbunden ist. Bei hohen kinetischen Energien kann Ar im Schichtvolumen implantiert werden und erzeugt auf dem Weg bis zu seiner Ruheposition umso mehr Defekte, je höher die Energie ist. Andererseits kann es auch zum Einbau von Ar in ungeordneten amorphen Bereichen kommen. Ob die beobachteten strukturellen Schichtänderungen lediglich im Einbau von Inertgas begründet liegen, oder ob sie eine Folge des Teilchenbeschusses darstellen, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse an dieser Stelle aber nicht abschließend beantwortet werden. Ist Ar in ungeordneten Bereichen eingebaut, so führt dies in Form von gasförmigen Einschlüssen zur Bildung von inneren Hohlräumen.

Die Dichte  $\rho$  der Schicht wie auch der optische Brechungsindex  $n$  hängen von der Phasenzusammensetzung, d.h. dem relativen Anteil amorpher und kristalliner Volumenbereiche, sowie der Gaseinschlüsse (Ar) ab. Beide Größen könnten daher als Indikatoren für eine Einschätzung der strukturellen Qualität genutzt werden. Eine direkte Messung von  $\rho$  sei es mittels Wägung oder über den optischen Brechungsindex  $n$  ist in ihrer Genauigkeit durch die Messung der Schichtdicke begrenzt. Als Charakterisierungsmethode, die von einer genauen Kenntnis von  $d$  unabhängig ist, bietet sich eine Kombination von IR-spektroskopischen mit RBS-Untersuchungen an. Die optische Dicke  $n \cdot d$  und die atomare Flächendichte der Si-Atome  $N_{\text{Si}} \cdot d$  enthalten beide die wahre Schichtdicke  $d$ . Beide können mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Das Verhältnis  $R_C$  dieser beiden Größen ist daher unabhängig von der Schichtdicke.

$$R_C = \frac{n \cdot d}{N_{Si} \cdot d} \quad (9)$$

Für die in dieser Arbeit präparierten Si-Schichten konnte gezeigt werden, dass  $R_C$  in systematischer Weise von der Kristallinität der Schichten abhängt. In Abb. 55 sind die mittels RBS und FTIR experimentell bestimmten Werte  $R_C$  von gesputterten Si Schichten als Funktion der Substrattemperatur  $T_S$  dargestellt.

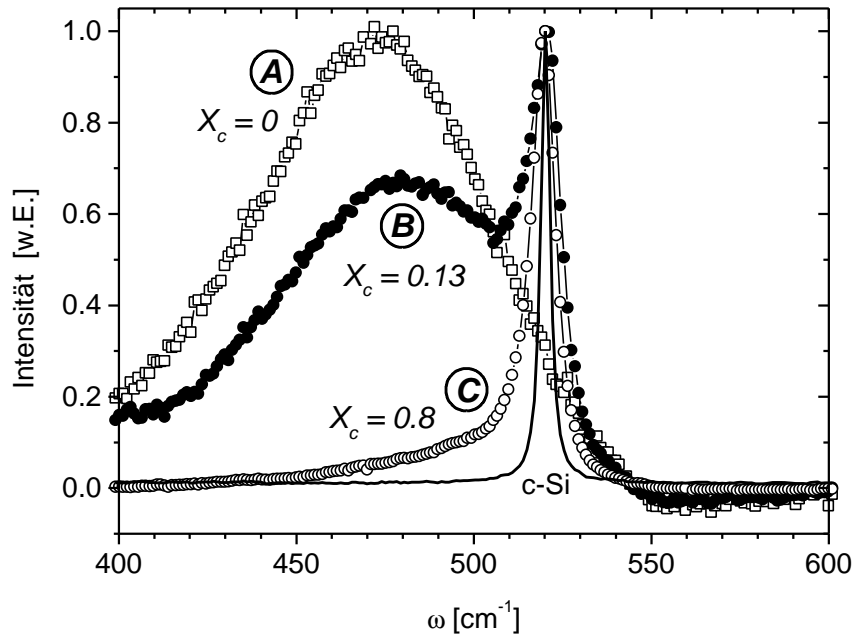


**Abb. 55**

$R_C$  als Funktion von  $T_S$  in gesputterten amorphen (Quadrat) und kristallinen Si Proben (Kreis). Der Inset zeigt die Abhängigkeit von  $R_C$  von  $c_{Ar}$  bei  $T_S=400^\circ\text{C}$ .

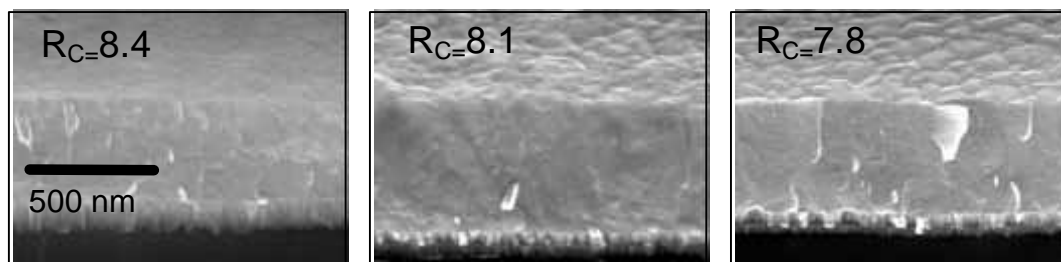
Bei einer festen Substrattemperatur  $T_S=25^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  wurden Si Schichten bei unterschiedlichem Teilchenbeschuss durch Variation der Plasma-Pulsfrequenz  $f$  und des Substratpotentials  $V_S$  abgeschieden (s. Kap.3.2). Man erkennt, dass  $R_C$  zwischen Werten von  $9 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-3}$  für amorphe Schichten und dem Wert für einen Si-Volumenkristall von  $6.84 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt  $R_C$  ab. In Abb. 56 sind die zugehörigen Raman-Spektren der Schichten A, B, C zu sehen. Die Ramankristallinität  $X_C$  nimmt von A über B nach C deutlich zu bis auf Werte von  $X_C=80\%$ , wie man sie für polykristallines Si mit dieser Methode erwartet.



**Abb. 56**

Raman-Spektren und Raman-Kristallinität  $X_C$  der Proben A, B, C aus Abb. 55.

Der Zusammenhang zwischen  $R_C$  und  $c_{Ar}$  im Übergangsbereich (B) zwischen amorphem und kristallinem Wachstum ist im Teilbild von Abb. 55 dargestellt. Der unterschiedliche Ar-Gehalt  $c_{Ar}$  resultiert aus einer Variation des Substratpotentials  $V_S$ . Wie das Teilbild von Abb. 55 zeigt, ist die Abnahme von  $R_C$  mit einer Reduzierung von  $c_{Ar}$  korreliert. Nach den Raman-spektroskopischen Ergebnissen (Abb. 56) wie auch den REM-Untersuchungen (Abb. 57) resultiert die Abnahme von  $R_C$  von 8.4 auf 7.8 in einer erhöhten Filmkristallinität.

**Abb. 57**

Morphologie (REM) von Si-Schichten im Übergangsbereich zwischen amorphem und kristallinem Wachstum (B) für verschiedene Werte von  $R_C$ .

Die Größe  $R_C = n \cdot d / N_{Si} \cdot d$  kann in einem sehr vereinfachenden empirischen Modell einer heterogenen Siliziumschicht in Anlehnung an die Effektiv-Medium-Theorie [97] interpretiert werden. Dazu wird angenommen, dass die Si-Schicht aus einem kompakten Material mit einem Volumenanteil  $f_s$  und aus Hohlräumen mit einem Volumenanteil  $f_v$  besteht. Der Anteil  $f_s$  besteht dabei aus einem kristallinen Volumenanteil  $f_c$  und einem

amorphen Volumenanteil  $f_a$ . Mit diesen Annahmen kann man einen vereinfachenden linearen Ansatz für den Brechungsindex  $n$  und die atomare Volumendichte  $N$  formulieren :

$$n=(1-f_v) \cdot [f_c \cdot n_c + (1-f_c) \cdot n_a] + f_v \quad (10)$$

$$N=(1-f_v) \cdot [f_c \cdot N_c + (1-f_c) \cdot N_a] \quad (11)$$

Die Indizes  $c$  und  $a$  beziehen sich dabei jeweils auf kristallines, bzw. amorphes Si. Für  $n_c=3.417$ ,  $N_c=4.996 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $f_c=1$  und  $f_v=0$  erhält man den Wert für einen Si-Volumenkristall  $R_C=6.84 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ . Ist hingegen  $R_C > 6.84 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  so zeigt dies die Existenz von  $f_a > 0$ , bzw. von  $f_v > 0$  an.

Im Rahmen dieses einfachen Modells liegt die Abnahme von  $R_C$  bei höheren Abscheidetemperaturen hauptsächlich in der relativ großen Brechungsindexdifferenz zwischen a-Si und c-Si begründet. Die Massendichte von unhydrogenisiertem amorphem Si (self-implanted) ist nur  $1.8 \pm 0.1 \%$  kleiner als die von kristallinem Si [98] und hat daher nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf  $R_C$ . Durch Auftragung von  $n \cdot d$  über der profilometrisch bestimmten Schichtdicke  $d$ , sowie durch Simulation der optischen Konstanten ergab sich für die hier untersuchten gesputterten unhydrogenisierten a-Si-Proben (Schichten A) im untersuchten IR-Wellenzahlbereich ein statischer Brechungsindex von  $n_a=4.0 \pm 0.15$ . Im Vergleich dazu wurde in detaillierten Studien von Freeman und Paul [99] der Brechungsindex von gesputtertem unhydrogenisiertem a-Si zu  $n_a=3.84$  bestimmt. Der Wert  $f_v$  der Schichten war nach analoger Auswertung der atomaren Flächendichten  $N \cdot d$  stets kleiner als  $10 \%$  und hat daher im Vergleich zum Brechungsindex einen geringen Einfluss auf  $R_C$ . Das Teilbild von Abb. 55 zeigt, dass  $R_C$  nahezu linear mit der Ar-Konzentration, welche  $f_v$  bestimmt, korreliert. Dieser Effekt ist verantwortlich für die Verteilung der Datenpunkte bei einer festen Substrattemperatur  $T_S$ .

Aus Gl. (10) und (11) kann die Abhängigkeit von  $R_C$  vom kristallinen Volumenanteil  $f_c$  berechnet werden. Nach den obigen Betrachtungen wurden dazu folgende Parameter verwendet :  $N_a=0.982 \cdot N_c$  und  $n_a=4.0$ . Das Ergebnis dieser Berechnung ist für den Fall einer kompakten Schicht mit  $f_v=0$  und für  $f_v=10 \%$  in Abb. 58 dargestellt. Dieses Diagramm kann unter Annahme des einfachen linearen Ansatzes aus Gl.(10),(11) prinzipiell zur quantitativen Bestimmung des kristallinen Volumenanteils  $f_c$  aus  $R_C$  verwendet werden.

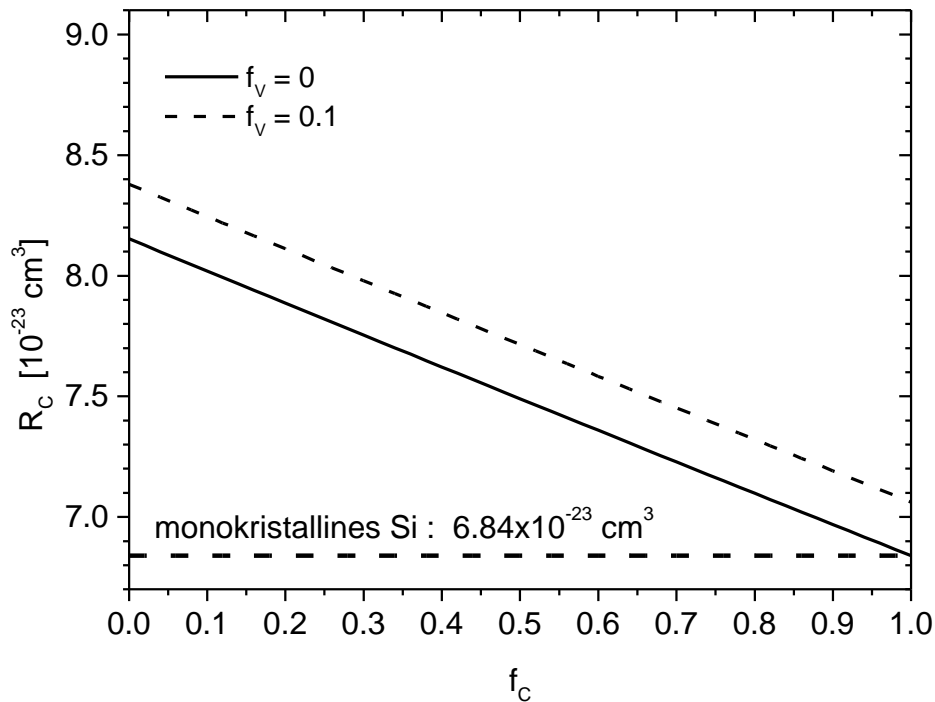


Abb. 58

$R_c = n \cdot d / N_{\text{Si}} \cdot d$  als Funktion von  $f_v$  und des kristallinen Volumenanteils  $f_c$ .

Der kristalline Volumenanteil  $f_c$  liegt bei Beachtung von  $f_v < 10\%$  im Bereich der beiden Linien, welche die Grenzen von  $f_v$  repräsentieren. Zum Beispiel ergibt sich für Schicht C (Abb. 55) mit  $R_c = 7.25 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$  aus Abb. 58 ein kristalliner Volumenanteil von  $f_c = 0.75 \pm 0.1$  in guter Korrespondenz zur Raman-kristallinität dieser Schichten, die  $X_c = 0.8$  betrug.

Die Rolle des in den Schichten eingebauten Ar kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Die experimentellen Ergebnisse (Kap.4) zeigen, dass Ar in allen Schichten in mehr oder weniger großen Konzentrationen präsent ist und dass es signifikante Korrelationen zwischen der Ar-Konzentration, dem Grad der Unordnung in den Schichten und den Depositionsbedingungen gibt. Die Tatsache, dass Ar-Gehalt und Unordnungsgrad in gleicher Weise von den Plasmaparametern abhängen, muss nicht bedeuten, dass die Unordnung direkt durch den Ar-Einbau erzeugt wird. Umgekehrt kann auch argumentiert werden, dass sich Ar nur dann in die Schicht einbauen kann, wenn diese einen gewissen Grad an Unordnung aufweist. In diesem Fall würde Ar lediglich als Dekoration einer Unordnung fungieren, was die Korrespondenz zwischen Ar-Gehalt und Unordnung der Schicht ebenfalls erklärt. Für diese zweite These spricht der Befund, dass unter bestimmten

Depositionsbedingungen auch hohe Unordnungsgrade gefunden wurden (siehe 4.2.2), die jedoch nicht mit dem Ar-Gehalt korrelierten.

### 5.2.2 Struktur

Um quantitative Aussagen über mikrostrukturelle Veränderungen beim Schichtwachstum zu erhalten, wurden die relativen Kornkonzentrationen  $N_{hkl}$  aus den integralen Reflexintensitäten  $I_{hkl}$  der Röntgendiffraktogramme ermittelt. Dabei bezeichnet  $(hkl)$  die zugehörigen Netzebenen parallel zur Substratoberfläche. Die Auswertung folgt dem in [86] detailliert beschriebenen Formalismus. Dazu wurden zunächst die gemessenen Rohdaten bezüglich des Untergrundes (Glassubstrat,  $CuK\alpha$ -Intensität; Rachinger-Korrektur) korrigiert und geglättet. Danach wurden die Populationen  $C_{hkl}$  von Körnern der Orientierung  $(hkl)$  aus dem Silizium-Diffraktogramm berechnet. Bei der verwendeten  $\theta$ - $2\theta$  Röntgendiffraktometrie stehen die  $C_{hkl}$  für die Anzahl von Körnern, deren  $(hkl)$ -Flächen parallel zum Substrat orientiert sind. Für ihre Bestimmung sind die gemessenen integralen Reflexintensitäten  $I_{hkl}$  durch den temperaturabhängigen Strukturfaktor  $F_T F_T^*$ , die Multiplizität  $m$  des Reflexes, den Lorentz-Polarisationsfaktor  $L_p$  und den Schichtdickenfaktor  $A$  zu dividieren. Der Dicken- oder Absorptionsfaktor hängt über  $A=(1-\exp(-2\mu d/\sin\theta))$  vom Bragg-Winkel  $\theta$  des Reflexes, der Schichtdicke  $d$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$  ( $\mu(\text{Si})=148 \text{ cm}^{-1}$  für  $CuK\alpha$ -Strahlung) ab. Die Populationen  $C_{hkl}$  können sich aufgrund der obigen Berechnungen sehr stark von den integralen Intensität  $I_{hkl}$ , insbesondere für große Bragg-Winkel  $\theta$  unterscheiden (so z.B. beim (400) Reflex). Damit ergibt sich

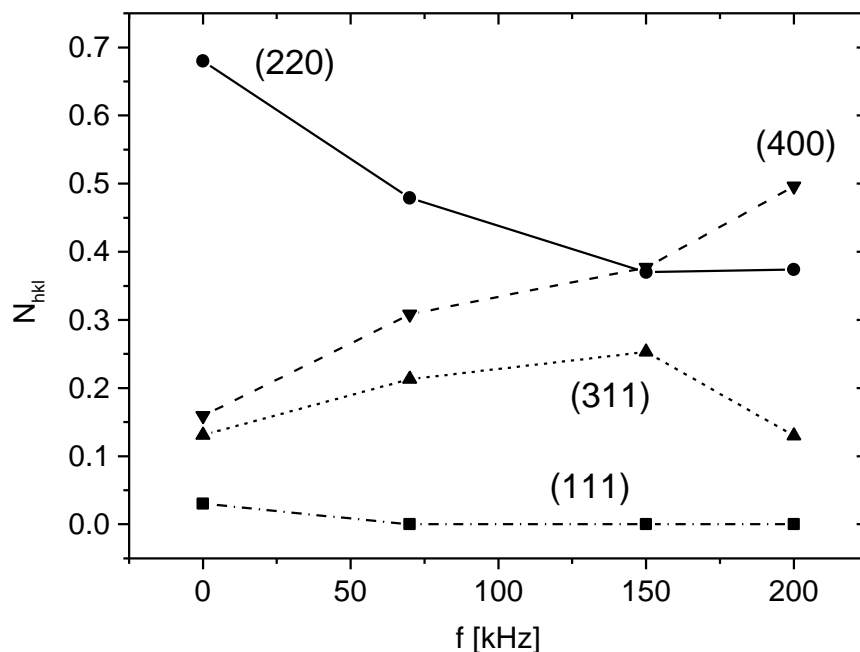
$$C_{hkl}=I_{hkl} / (F_T F_T^* m L_p A K) \quad (12)$$

Die Gerätekonstante  $K$ , die unabhängig von  $\theta$  ist, kann im folgenden vernachlässigt werden, da alle Proben unter den gleichen Meßbedingungen aufgenommen wurden. Aus der Summe  $S=C_{111} + C_{220} + C_{311} + C_{400}$  wurden dann die relative Kornkonzentrationen  $N_{hkl}$

$$N_{hkl}=C_{hkl} / S \quad (13)$$

berechnet. Durch die Summierung über die schichtdickenkorrigierten  $C_{hkl}$  können mögliche Effekte durch eventuell variierende Schichtschichtdicken ausgeschlossen werden. Die relative Kornkonzentration  $N_{hkl}$  gibt dann den relativen Anteil der  $[hkl]$ -orientierten Körner in bezug

auf alle in die Summe  $S$  eingehenden Körner an. Da der z.B. der (220)-Reflex und der (400)-Reflex, die ersten nicht-verbotenen Reflexe aus der Gruppe von ( $hh0$ )- und ( $h00$ )-Reflexen im Pulverdiffraktogramm von Silizium darstellen, kann an ihnen eine Vorzugsorientierung von Körnern mit {110}- und {100}-Flächen relativ zur Substratoberfläche abgelesen werden. Für die in Kap. 4.3 vorgestellten Experimente zum Einfluss des externen Prozessparameters Pulsfrequenz auf die Struktur kristalliner Si-Schichten auf Glas, wurden mit Hilfe des obigen Formalismus die relativen Kornkonzentration  $N_{hkl}$  berechnet. Nachfolgend werden die daraus erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss der Pulsfrequenz  $f$  bei a)  $t_{\text{off}}=\text{const.}$  und b)  $\Psi=\text{const.}$  diskutiert. Für  $t_{\text{off}}=\text{const.}$  ist  $N_{hkl}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $f$  in (Abb. 59) dargestellt.

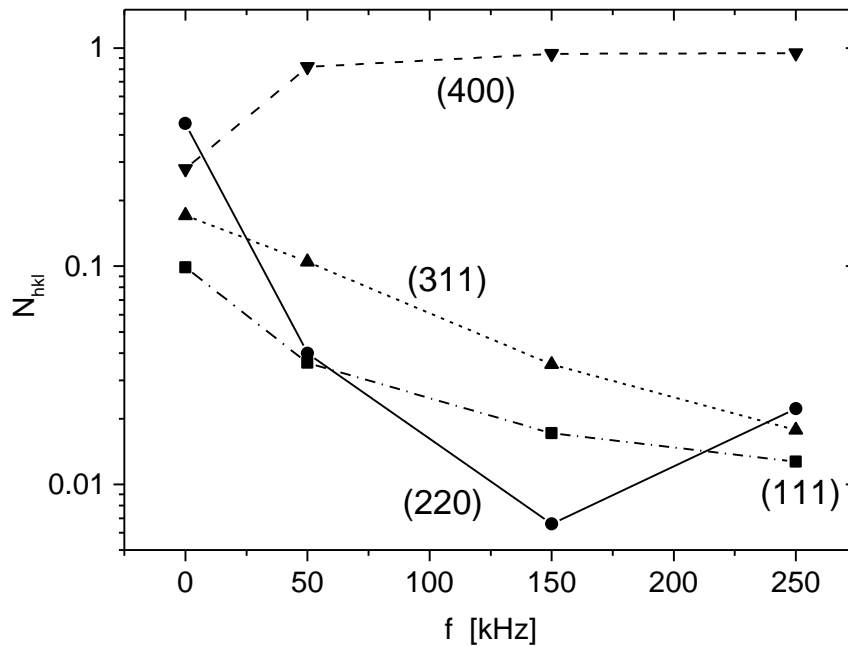


**Abb. 59**

Relative Kornkonzentration  $N_{hkl}$  von Si-Schichten mit  $t_{\text{off}}=1.6 \mu\text{s}$  auf Glas ( $T_S=450^\circ\text{C}$ ,  $V_S=0 \text{ V}$ ) als Funktion der Pulsfrequenz  $f$ .

Deutlicher als in den relativen integralen Reflexintensitäten (Abb. 34) sichtbar zeigt sich in dieser Darstellung eine Zunahme der  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Korndichte auf Kosten der Korndichte mit  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung. Diese drastische Änderung in der bevorzugten Wachstumsrichtung ist offenbar eine Folge der höheren Energie, bzw. Flussdichte der Ionen im gepulsten Plasma. Bei dc-Plasmaanregung ( $f=0 \text{ kHz}$ ) und  $V_S=0 \text{ V}$  zeigt der Großteil der Körner ( $\approx 70\%$ ) eine  $\langle 110 \rangle$  Orientierung. Die restlichen Körner sind hauptsächlich  $\langle 100 \rangle$  bzw.  $\langle 311 \rangle$  orientiert und Körner mit  $\langle 111 \rangle$  Orientierung haben trotz der relativ hohen Linienintensität im Diffraktogramm nur einen verschwindend geringen Anteil an der

Gesamtpopulation. Für zunehmende Pulsfrequenzen steigt der relative Anteil der  $\langle 100 \rangle$  orientierten Körner, während der Anteil der  $\langle 110 \rangle$  orientierten Körner abnimmt. In diesem Experiment sind bei  $f=200$  kHz schon die Hälfte aller Körner  $\langle 100 \rangle$  orientiert. Dieses Ergebnis ist dem Diffraktogramm (Abb. 33) nicht direkt anzusehen, da der (400)-Reflex viel kleiner als der (220)-Reflex erscheint (vergl. Si Pulverspektrum Abb. 30). Erst die Auswertung der integralen Reflexintensitäten nach Gl. (12) und (13) bringt diesen interessanten Umstand ans Licht. Von einer Vorzugsorientierung, bzw. Textur kann man aber in dem vorliegenden Beispiel jedoch noch nicht sprechen. Es zeigt aber, dass ähnlich wie bei Variation von  $V_S$  mit Änderung von  $f$  eine Selektion der dominierenden Kornorientierungen stattfindet. Bei  $\Psi=\text{const.}$  ergibt sich für  $N_{hkl}$  als Funktion der Pulsfrequenz  $f$  folgendes, sehr prägnante Ergebnis (Abb. 60)

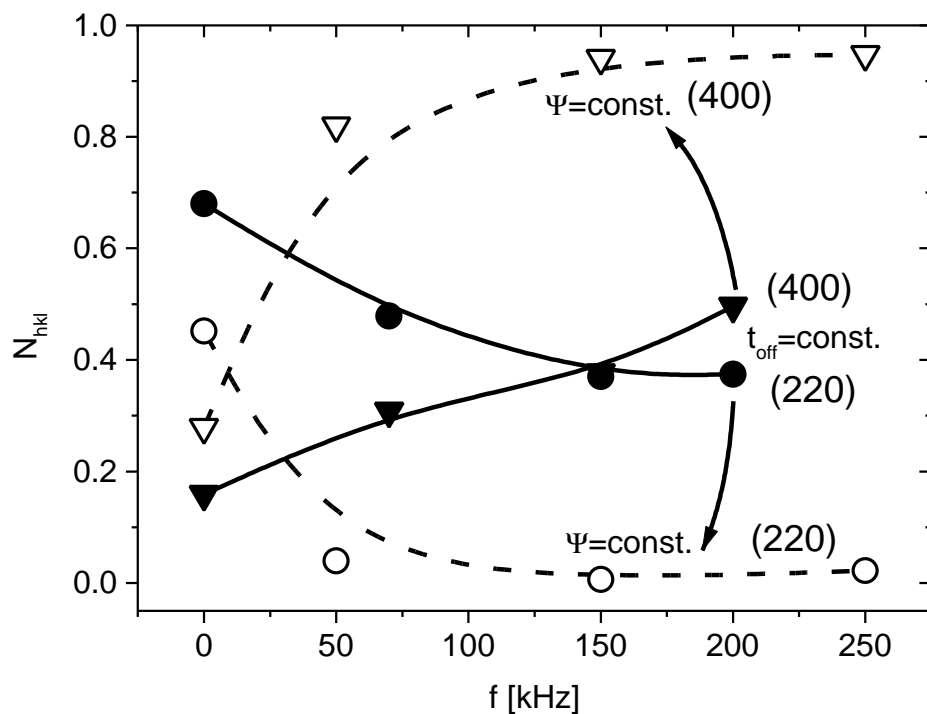


**Abb. 60**

Relative Kornkonzentration  $N_{hkl}$  von Si-Schichten mit  $\Psi=0.6$  auf Glas ( $V_S=0$  V) als Funktion der Plasma-Pulsfrequenz  $f$ .

Während für  $f=0$  kHz noch  $\approx 50\%$  aller Körner  $\langle 110 \rangle$ -orientiert sind, zeigen bereits ab 50 kHz alle Si-Schichten unter gepulster Plasmaanregung eine deutliche  $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Bei  $f=150$  kHz weisen 95% aller Körner eine  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung auf (man beachte hierbei die logarithmische Darstellung). Der bereits für die Proben mit  $t_{\text{off}}=\text{const.}$  gefundene Trend wird hiermit für die mit festem Tastverhältnis  $\Psi=\text{const.}$  präparierte Serie bestätigt. Dieses bemerkenswerte Resultat zeigt, dass sich unter gepulster Plasmaanregung mit  $\Psi=0.6$  bei hohen Plasmaleistungen eine fast vollständige  $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur in pc-Si Schichten auf Glas schon bei einer Substrattemperatur von  $T_S=450^\circ\text{C}$  entwickelt. Eine Fasertextur zeichnet sich dadurch aus, dass die Oberflächennormale der Kristallite parallel zu einer spezifischen kristallographischen Richtung liegt. Um diese Vorzugsrichtung herum sind die Kristallite jedoch meistens zufällig orientiert. Die Entstehung einer Fasertextur tritt im vorliegenden Fall dadurch auf, weil keine andere Raumrichtung als die Flächennormale während des Depositionsprozesses ausgezeichnet war.

Vergleicht man die Abhängigkeit der relativen Kornkonzentrationen  $N_{hkl}$  von der Pulsfrequenz für die beiden Fälle  $t_{\text{off}}=\text{const.}$  und  $\Psi=\text{const.}$ , so kommt man zu folgendem Ergebnis (Abb. 61) :



**Abb. 61**

Relative Kornkonzentration  $N_{hkl}$  von Si-Schichten auf Glas ( $V_S=0$  V) als Funktion der Plasma-Pulsfrequenz  $f$  und der „off-Zeit“  $t_{\text{off}}$ . Der Pfeil vergleicht dabei  $t_{\text{off}}=1.6\ \mu\text{s}$  mit  $\Psi=0.6$ .

Mit wachsender Plasma-Pulsfrequenz  $f$  beobachtet man eine Zunahme von  $N_{400}$  einhergehend eine Abnahme von  $N_{220}$ . Bei konstanter Pulsfrequenz  $f$  wird mit Vergrößerung von  $t_{\text{off}}$  ein Ansteigen von  $N_{400}$  und ein Abnehmen von  $N_{220}$  beobachtet. Eine Zunahme von  $t_{\text{off}}$  ist durch die Pfeilrichtung angedeutet. Diese vergleicht jeweils  $t_{\text{off}}=1.6\mu\text{s}$  mit  $\Psi=0.6$ . Die Ausbildung einer  $\langle 100 \rangle$ -Textur durch zunehmende Pulsfrequenzen und große „off-Zeiten“ gefördert.

Fazit:

Für das Si-Wachstum auf Glas existieren bei  $T_s=450^\circ\text{C}$  Depositionsbedingungen, die zur Entwicklung einer  $\langle 100 \rangle$ -Textur führen. Beim Wachstum auf Glas mit definiertem Substratpotential  $V_s=0\text{ V}$  wird die Ausbildung einer  $\langle 100 \rangle$ -Textur durch zunehmende Pulsfrequenzen und große „off-Zeiten“ gefördert. Eine Randbedingung hierbei ist das Einkoppeln hoher Plasmaleistungen  $\langle P \rangle$ . Unter diesen Randbedingungen entwickelt sich bereits mit  $f=50\text{ kHz}$  ( $\Psi=0.6$ ) bei  $\langle P \rangle=250\text{ W}$  ein  $\langle 100 \rangle$ -texturiertes polykristallines Si-Wachstum auf Glas. Eine weitere entscheidende Größe ist das Substratpotential  $V_s$ . Unter Bedingungen unter denen auf Glas mit  $V_s=0\text{ V}$  eine  $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung der Si-Schicht beobachtet wird tritt für  $V_s=V_F$  eine  $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung auf. Damit kann die Textur entscheidend durch die externen Parameter  $f$ ,  $\Psi$  als auch  $V_s$  bestimmt werden.



### 5.3 Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkungen

Durch die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Si-Schichten konnte gezeigt werden, dass ein zu hochenergetischer Teilchenbeschuss zu einer Erzeugung von Strukturdefekten (wie z.B. Einbau von Inertgas, erhöhte Zahl an offenen Si-Bindungen) führt. Um ein kristallines Si Wachstums durch Teilchenbeschuss zu unterstützen, existiert ein optimaler Bereich für die angebotene Teilchenenergie [18, 20]. In diesem optimalen Bereich, der sozusagen ein Energiefenster darstellt, können zwar schon strukturelle Änderungen initiiert werden, welche jedoch aber noch nicht zu für die Schichtqualität nachteiligen Defekten führen. Dieses Energiefenster wird von den Wechselwirkungsprozessen zwischen dem Teilchen und dem Festkörper bestimmt. Trifft ein Teilchen auf eine Festkörperoberfläche so überträgt es dabei unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung einen Teil seiner kinetischen Energie an Atome des Festkörpers und wird dadurch abgebremst. Im einfachsten Fall eines zentralen elastischen Stoßes zwischen einem Teilchen mit einer kinetischen Energie  $E_1$  (Masse  $m_1$ , Geschwindigkeit  $v_1$ ) mit einem ruhenden ( $v_2=0$ ) Festkörperatom der Masse  $m_2$  überträgt das Teilchen eine Energie  $\Delta E$

$$\Delta E = \frac{4m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E_1 \quad (14)$$

an das Festkörperatom. Für den Fall eines Stoßes zwischen einem Ar-Atom ( $m_1=40$ ) und einem ruhenden Si-Atom ( $m_2=28$ ) kann dabei maximal eine Energie von  $\Delta E \approx 0.97 \cdot E_1$  von einem Ar Atom auf ein Si Atom übertragen werden. Für die Erzeugung von Defekten im Festkörper ist die Bindungsenergie  $E_B$  von entscheidender Bedeutung. Für  $T=0$  K und  $p=10^5$  Pa beträgt die Bindungsenergie in einem Si-Kristall  $E_B=4.63$  eV/Atom [100]. Dies ist die Energie, die pro Atom benötigt wird, um aus einem Si-Kristall freie, neutrale Si Atome im Grundzustand zu bilden. Unter Teilchenbeschuss können im Festkörper als primäre Defekte sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen dadurch erzeugt werden, dass Atome aus ihrem regulären Gitterplätzen herausgehoben werden („displaced atoms“). Letztere Defekte werden im folgenden als „displacement“ bezeichnet. Für das displacement von Atomen an der Oberfläche ist eine Energie  $E_V$  (im Volumen  $E_V^*$ ) erforderlich. Bei einem Energieübertrag im Bereich  $E_V < \Delta E < E_V^*$  findet nur ein displacement von Oberflächenatomen ohne Defekterzeugung im Volumen statt. Unter diesen Bedingungen kann sich die Beweglichkeit der Adatome an der Oberfläche erhöhen und es kann zu einem Abbau ungünstiger

Nukleationsplätze kommen. Für den Beschuss von Si mit Teilchen der Masse  $m_1$  gibt Gnaser [15] unter Verwendung von  $E_V=11$  eV einen masseabhängigen Energiebereich von  $12 \text{ eV} < \Delta E < 45 \text{ eV}$  ( $m_1=10$  amu) für die Erzeugung von displacements an der Si-Oberfläche ohne Volumenschädigung an. Bei schwereren Ionen ( $m_1=100$  amu) verbreitert sich dieses Energiefenster mit  $20 \text{ eV} < \Delta E < 100 \text{ eV}$  hin zu größeren Energien.

Die Tiefenabhängigkeit der Erzeugung von displacements kann mit Molekular-dynamischen Simulationen (MD) abgeschätzt werden. Dazu wurden von Murty und Atwater [19] folgende Simulationsrechnungen durchgeführt. Mit MD-Methoden wurde der Beschuss einer Si (100)-(2x1) Oberfläche mit  $\text{Ar}^+$  Ionen im Energiebereich von 10-50 eV unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  simuliert. Berechnet wurde dabei die Generation von displacements in jeder Atomlage ausgehend von der Oberfläche ins Volumen. Ein displacement fand in den Simulationen dann statt, sobald ein Si-Atom mehr als einen halben Si-Si Bindungsabstand von seiner Ausgangsposition entfernt war. Während bei 10 eV  $\text{Ar}^+$  Ionen die Bildung von displacements fast ausschließlich auf die erste Monolage an der Oberfläche beschränkt blieb, wurden für 50 eV  $\text{Ar}^+$  Ionen Bildungen von displacements bis zur fünften Atomlage im Volumen berechnet. Die Anzahl der displacements im Si-Kristall nimmt dabei mit der Energie des  $\text{Ar}^+$  Ions von  $\approx 0.05$  displacements/Ion für 10 eV auf  $\approx 4$  displacements/Ion bei 50 eV zu. Nach den Simulationsrechnungen beschränkte sich die Defektbildung für  $\text{Ar}^+$  Ionen mit Energien  $< 20$  eV auf die ersten 2-3 Monolagen ohne dabei Volumendefekte zu generieren. In diesem Energiebereich ( $< 20$  eV) führt ein  $\text{Ar}^+$ -Beschuss zu einer erhöhten Bildung von einzelnen Adatomen an der Oberfläche. Der Energieübertrag eines Teilchens an Atome des Festkörpers kann dabei über verschiedene elastische und inelastische Wechselwirkungsprozesse stattfinden. Für schwere Ionen und niedrige Ionenenergien finden vorwiegend nukleare Wechselwirkungen (elastische Atomstöße) statt. Hingegen treten bei leichten Ionen und hohen Energien inelastische Wechselwirkungen mit dem Elektronengas im Festkörper auf. Der differentielle räumliche Energieverlust  $dE/dx$  eines Teilchens im Festkörper hängt dabei von der atomaren Dichte  $N$  des Festkörpers und den nuklearen und elektronischen Bremsquerschnitten  $S_n(E)$ , bzw.  $S_e(E)$  ab und beträgt :

$$-\frac{dE}{dx} = N \cdot [S_n(E) + S_e(E)] \quad (15)$$

Damit kann unter Kenntnis der Bremsquerschnitte  $S_n(E)$  und  $S_e(E)$  der lokale Energieeintrag in einen Festkörper durch Teilchenbeschuss berechnet werden.

Teilchenbeschuss während eines Wachstumsprozesses führt zu einem Energieeintrag in die wachsende Schicht. Die Möglichkeiten, die sich daraus zur Unterstützung eines kristallinen

Si-Wachstums durch niederenergetischen Teilchenbeschuss mit Ar- und Si-Ionen ergeben, werden im folgenden auf der Basis der von Strickland und Roland [20] publizierten molekular-dynamischen Simulationen diskutiert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass Teilchenbeschuss während des Wachstums auch einen dominanten Einfluss auf die Vorzugsorientierung (Textur) der Kristallite hat. Auf die Frage der Texturentwicklung in kristallinen Si-Schichten beim Wachstum auf Fremdsubstraten wird daran anschließend eingegangen.

Um bei niedrigen homologen Temperaturen ein kristallines Schichtwachstum zu fördern, muss ein zusätzlicher, nicht-thermischer Energieeintrag in die wachsende Schicht zur Verfügung stehen. Unter niedrigen Temperaturen werden dabei Bedingungen verstanden, bei denen eine Diffusion von Oberflächenatomen fast vollständig unterdrückt ist. Im Gegensatz dazu ist bei hohen Temperaturen die Beweglichkeit der kondensierten Oberflächenatome so groß, dass die Adatome sich vorzugsweise an Stufen anlagern. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es eine Konkurrenz von Stufenwachstum und Nukleation mit anschließender Inselbildung. Als Modellsystem eines Ionen-unterstützten kristallinen Wachstums bei niedrigen Temperaturen können die bereits erwähnten molekular-dynamischen (MD) Simulationsrechnungen dienen, mit denen die Si-Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf einem (100) Si-Substrat unter gleichzeitigem niederenergetischem Ar-Beschuss modelliert wurde. Die Molekularstrahlepitaxie zeichnet sich gegenüber Plasmaprozessen dadurch aus, dass bei ihr die Teilchenstromdichten  $j$  und die Teilchenenergien  $E$  unabhängig voneinander kontrolliert werden können und ist daher ein geeignetes Modellsystem zur Untersuchung Ionen-unterstützter Abscheidungsprozesse. Aufgrund der Simulationsergebnisse liegt der Übergang von einem amorphen zu einem kristallinen Si Wachstum ohne Teilchenbeschuss auf einem Si-(100) Substrat nach [20] bei  $T=450$  K. Strickland und Roland konnten mit ihren Simulationen zeigen, dass für  $T < 450$  K ein niederenergetischer Ar-Beschuss zu einer Erhöhung des kristallinen Anteils führt. Die Kristallisation von amorphem Material wird dabei sowohl durch Erhöhung der Ar-Ionenenergie von 10 eV auf 20 eV als auch durch Erhöhung der Ionenflussdichte begünstigt. Unter den Bedingungen der MD-Simulationen führt der Energieeintrag in die wachsende Schicht nur zu lokalen Anregungen, die nach  $\approx 10$  ps thermalisiert sind und lediglich Verschiebungen von Atomen in der Größenordnung von 1-2 Å bewirken. Dieser kinetische Energieeintrag in Form von hyperthermischem Teilchenbeschuss sowie die freiwerdende Kondensationswärme führen zu einer lokalen Anregung von Atomen an der Oberfläche. Dies kann zum Aufbrechen von Dimer-Bindungen

führen, was Atomen ermöglicht, lokale Potentialbarrieren zu überwinden und energetisch günstigere Gitterplätze einzunehmen. Die Erhöhung des kristallinen Anteils findet dabei ohne eine signifikante Erhöhung der Oberflächendiffusion statt. Wenn man diese Ergebnisse eines niederenergetischen Ar-Beschusses mit dem Fall eines Beschusses mit Si-Atomen vergleicht, so führen die MD-Simulationen von Strickland und Roland für Si zu folgendem Resultat. Auch bei einem Beschuss mit Si Atomen wird wie im Fall von Ar eine vergleichbare Erhöhung des kristallinen Anteils in der Schicht festgestellt. In beiden Fällen zeigten die Simulationsergebnisse, dass die Förderung eines kristallinen Si Wachstums durch Teilchenbeschuss aufgrund von lokalen Anregungen der Oberfläche induziert wird. Diese Anregung ermöglicht Atomen die Überwindung von lokalen Potentialbarrieren und in Folge das Einnehmen von energetisch günstigen Gitterplätzen, ohne dass damit eine signifikante Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit verbunden ist.

Änderungen der kristallinen Struktur bei höheren Energieeinträgen betreffen den Einbau von Inertgas, gebrochene Bindungen, amorphe Einschlüssen, Verspannungen und die Textur der Schichten. Während die ersteren weiter oben diskutiert wurden, befasst sich der folgende Abschnitt mit der Texturbildung in polykristallinen Schichten.

Polykristalline Si Schichten, die mit den unterschiedlichsten Depositionsverfahren präpariert wurden, zeigen oftmals eine Vorzugsorientierung der Kristallite. In den meisten Fällen handelt es sich bei der Vorzugsorientierung um eine Fasertextur. Beim Wachstum von polykristallinen Si Schichten aus der Gasphase auf ein Fremdsubstrat werden in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur und der Zusammensetzung der Gasphase typische Vorzugsorientierungen beobachtet. Eine umfangreiche Sichtung von experimentellem Datenmaterial und eine Interpretation der beobachteten Vorzugsorientierungen von pc-Si Schichten wurde von Kakinuma [80] vorgenommen. Die dabei diskutierten Depositionsverfahren beschränken sich auf Präparationen durch Verdampfung (MBE) und chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Es zeigt sich dabei, dass die Wasserstoffbedeckung der Oberfläche während des Si-Wachstums einen bedeutenden Einfluss auf die Vorzugsorientierung hat. Wasserstofffreie Oberflächen und hohe Wachstumstemperaturen ( $T > 600^{\circ}\text{C}$ ) begünstigen demnach ein  $\langle 100 \rangle$  orientiertes Si-Wachstum. In der vorliegenden Arbeit wurden bei der Sputterdeposition von pc-Si in reiner Ar-Atmosphäre bei  $450^{\circ}\text{C}$  eine  $\langle 110 \rangle$  Vorzugsorientierung beobachtet und unter Bedingungen erhöhten Teilchenbeschusses ein Übergang zu einem  $\langle 100 \rangle$  texturierten

Wachstum. Dies legt zunächst die Vermutung nahe, dass der Teilchenbeschuss während der Sputterdeposition zu einer lokalen Temperaturerhöhung führt. Um die Ursachen der beobachteten Texturentwicklungen zu verstehen, muss man die energetischen Verhältnisse betrachten.

Von allen niedrigindizierten Si Oberflächen weist die Si-{100} Oberfläche mit  $2.14 \times 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup> die höchste freie Oberflächenenergie [80] auf. Ohne die Dynamik des Wachstumsprozesses zu berücksichtigen, ist ein Wachstum von {110} und {111} orientierten Kristalliten mit freien Oberflächenenergien von  $1.52 \times 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup>, bzw.  $1.24 \times 10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup> [80] daher energetisch viel günstiger als ein {100} orientiertes Wachstum. Die Annahme, dass ein Si-Atom nach der Kondensation dann vollständig in den Kristallverband eingebaut wird, wenn es mindestens zwei Bindungen eingegangen ist [80, 101], führt aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an freien Oberflächenbindungen jedoch zu unterschiedlichen Wachstumsraten der einzelnen Oberflächen. In Folge dessen unterscheiden sich die Wachstumsgeschwindigkeiten  $v_{hkl}$  der Si-Oberflächen wie folgt [101] :

$$v_{100} > v_{110} > v_{111} \quad (16)$$

Nach einer zufälligen Nukleation von Kristalliten unterschiedlicher Orientierung (hkl) auf einem Substrat, wachsen diese im folgenden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten  $v_{hkl}$ . Es werden dann die Kristallite, deren Wachstumsgeschwindigkeiten in Richtung der Substratoberflächennormale am schnellsten ist, die Kristallite mit geringerer Wachstumsgeschwindigkeit (in Richtung Oberflächennormale) einfach überwachsen. Unter der Annahme einer unendlich schnellen Diffusion der Adatome sowohl auf dem Substrat als auch auf den schon entstandenen Keimen führt dies zu einer Selektion der am schnellsten in Richtung der Oberflächennormalen wachsenden Kristallite. Diese deterministische Modellvorstellung einer „Selektion der Schnellsten“ geht auf van der Drift [102] zurück. Die zeitliche Entwicklung des polykristallinen Wachstums hinsichtlich der Texturentwicklung kann dabei geometrisch in Analogie zum Huygenschen Prinzip der Wellenausbreitung formuliert werden [103]. Die analytische Formulierung des obigen Problems führt zu Skalierungsgesetzen für die Zeitentwicklung von Oberflächendomänen während des polykristallinen Wachstums. Einkristalline Oberflächendomänen der Größe  $\xi$  wachsen dabei dreidimensional zeitlich in einer asymptotischen Form von  $\xi(t) \approx t^{0.25}$  [104]. Nimmt man zufällige Nukleation und unendliche Oberflächenbeweglichkeit an, sollte sich nach diesem Modell bei einem polykristallinen Wachstum von Si aufgrund der unterschiedlichen

Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Oberflächen im zeitlichen Verlauf eine  $\langle 100 \rangle$  Vorzugsorientierung entwickeln.

Die obigen Modellvorstellungen zur Texturentwicklung beruhen auf der Annahme einer unendlichen Beweglichkeit der Oberflächenatome und beziehen sich auf ein Wachstum ohne Teilchenbeschuss. Die Annahme einer unendlichen Beweglichkeit ist in realen Systemen nicht zutreffend, da bei niedrigen Wachstumstemperaturen die Oberflächenbeweglichkeit nur gering ist. Daher beobachtet man bei niedrigen Temperaturen ( $< 600^\circ\text{C}$ ) auch nur in seltenen Fällen eine  $\langle 100 \rangle$  Textur in polykristallinen Si-Schichten. Niederenergetischer Teilchenbeschuss kann wie oben gezeigt in einem günstigen Energiefenster von 5-20 eV ein kristallines Schichtwachstum fördern. In Abhängigkeit der Teilchenenergie und der Teilchenstromdichte kann ein zusätzlicher Energieeintrag auch die Textur der Schichten beeinflussen. Dabei können verschiedene Mechanismen der Texturbildung auftreten. Zunächst ist es naheliegend anzunehmen, dass Teilchenbeschuss die Beweglichkeit der Oberflächenatome erhöht, was nach obigen Ausführungen zur Texturentwicklung beeinflusst. In einem Energiebereich von 20-100 eV haben Experimente von Adibi et al. [105] mit ionenassistierter Magnetron-Sputterdeposition gezeigt, dass sich die Mikrostruktur und Textur von TiAlN Legierungen in Abhängigkeit von der Ionenenergie und des Verhältnisses der Teilchenstromdichten von Ionen und Neutralteilchen ändert. Bei einer konstanten Ionenenergie von  $\approx 20$  eV wurde dabei eine drastische Texturänderung bei Erhöhung des Ionen-/Neutralteilchenverhältnisses von 1 auf  $> 5.2$  festgestellt. Im Gegensatz dazu führte bei konstantem Ionen-/Neutralteilchenverhältnis von 1 eine Erhöhung der Ionenenergie von 20 eV auf 100 eV nur zu einer geringfügigen Änderung der Vorzugsorientierung. Es ist bemerkenswert, dass bei einer Ionenenergie von  $\approx 20$  eV eine derartige Texturänderung auftritt, während dies für höhere Energien nicht der Fall ist. Bei Teilchenenergien  $\approx 20$  eV sind die in der Schicht deponierten Energien noch hinreichend niedrig, um nicht Volumendefekte in der Schicht zu erzeugen oder Recoil-, bzw. Sputterprozesse zu bewirken. Daher wurde von Adibi et al. in diesem Energiebereich eine Erhöhung der Adatombeweglichkeiten als entscheidend für die Texturentstehung vorgeschlagen. Die Textur von polykristallinen-Si Schichten auf Glas ändert sich beim Wachstum mit gepulster dc Magnetron-Sputterdeposition unter geeigneten Bedingungen bei hohen Pulsfrequenzen drastisch von  $\langle 110 \rangle$  zu  $\langle 100 \rangle$  (Kap. 4.3). Man sollte in diesem Fall vermuten, dass Änderungen in der Textur durch eine stark erhöhte Oberflächenbeweglichkeit unter Teilchenbeschuss im gepulsten Plasma zustande kommt.

Eine zweite Möglichkeit, die Entwicklung von Vorzugsorientierungen unter Teilchenbeschuss zu erklären, geht von unterschiedlichen Rücksputterraten aus. Bei höheren Teilchenenergien von  $\approx 50$  eV bis in den keV Bereich gewinnen zunehmend Rücksputterprozesse an der wachsenden Filmoberfläche zunehmende Bedeutung. Unter diesen Bedingungen wurde von Bradley, Harper und Smith [106] eine Modellierung der Texturentstehung unter Ionenbeschuss entwickelt. Die Grundaussage des Modells besagt, dass die sich im Laufe des Wachstums entwickelnde Textur von der Sputterausbeute unterschiedlich orientierter Kristallite bestimmt wird. Die Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Kristallitorientierung hängt demnach von den bevorzugten Kanalisierungsrichtungen („channeling“) im Kristall ab. Körner mit Kanalisierungsrichtungen parallel zum Ionenstrahl haben somit eine niedrigere Rücksputterrate und in Folge eine höhere Wachstumsrate als die anderen Körner. In einem kubisch flächenzentrierten Kristall unterscheiden sich die Sputterausbeuten  $Y_{hkl}$  in Abhängigkeit der Kristallorientierung  $\langle hkl \rangle$  bei senkrechtem Einfall der Ionen auf die Oberfläche wie folgt [15] :

$$Y_{111} > Y_{100} > Y_{110} \quad (17)$$

Eine Textur entsteht unter diesen Bedingungen durch ein Überwachsen der nicht zum Ionenstrahl orientierten Körner durch Körner mit günstigen Kanalisierungsrichtungen, d.h. niedrigeren Sputterausbeuten  $Y_{hkl}$ .

Eine andere Modellvorstellung [107, 108] geht davon aus, dass wie oben unter Ionenbeschuss ein Channeling der Ionen in Kristallite unterschiedlicher Orientierungen stattfindet. Der Texturbildungsmechanismus erfolgt jedoch nicht durch ein Rücksputtern sondern durch eine Channeling von Ionen in günstigste Kanalisierungsrichtungen (s.o.) und eine nachfolgende Schädigung an der Grenze zu einem benachbarten Kristallit unterschiedlicher Orientierung. Infolge der Schädigung wachsen dann die Kristallite mit den günstigsten Kanalisierungsrichtungen in die geschädigte Umgebung durch einen Rekristallisationsprozess hinein.

Ein Vergleich der beiden Modellvorstellungen, eines preferentiellen Sputterns von Körnern unterschiedlicher Orientierungen und einer preferentiellen Schädigung von unterschiedlich orientierten Körnern gefolgt von einer Korngrenzenmigration, wurde von Dong und Srolovitz [109] durch molekular-dynamische (MD) Simulationen an Bikristallgrenzflächen durchgeführt. Nach diesen Simulationen ist davon auszugehen, dass die Texturentwicklung durch Ionenbeschuss durch eine preferentielle Schädigung und nachfolgende Rekristallisation

dominiert wird. Obwohl es momentan eine Reihe unterschiedlicher Modellvorstellungen zur Texturentwicklung gibt, existiert dennoch bislang keine endgültige Klarheit über einen allgemeinen dominanten Mechanismus bei der Texturentwicklung unter Teilchenbeschuss.

Fazit :

In einem engen Energiefenster von 5-20 eV fördert niederenergetischer Teilchenbeschuss mit Ar und Si kristallines Si-Wachstum, während es bei höheren Energien zur Entstehung von strukturellen Defekten kommt. Neben einer Förderung kristallinen Wachstums kann Teilchenbeschuss darüber hinaus entscheidend zu einer Texturentwicklung in polykristallinen Schichten beitragen. Dabei können verschiedene Mechanismen der Texturentwicklung auftreten. In Abhängigkeit der Teilchenenergien betreffen diese sowohl das Nukleationsverhalten während der Initialstadien der Keimbildung als auch die weitere Wachstumskinetik. Unter der Annahme, dass Teilchenbeschuss zu einer Erhöhung der Adatombeweglichkeiten auf der Schichtoberfläche führt, sagt das rein deterministische Modell eines „Überlebens der Schnellsten“ die Entstehung einer  $\langle 100 \rangle$  - Vorzugsorientierung in pc-Si Schichten voraus.



## 5.4 Ausblick

Diese Arbeit demonstriert, dass mit dem gepulsten dc-Magnetron-Sputterverfahren eine Hochratendeposition von vorzugsorientierten, polykristallinen Si-Schichten auf Fremdsubstraten (Glas, Metall) bei  $T_S < 500^\circ\text{C}$  realisiert werden kann. Damit kann sich ein breites Spektrum für großflächige Anwendungen von polykristallinen Si-Schichten, wie Dünnschichtdisplays und -transistoren sowie Dünnschichtsolarzellen eröffnen. Vor allem für kristalline Dünnschichtsolarzellen ergeben sich folgende attraktive Möglichkeiten und Forschungsaufgaben :

- Einsatz von gesputterten {100}-orientierten polykristallinen Saatschichten (dotiert und undotiert) auf Fremdsubstraten (wie z.B. Mo) als Ausgangspunkt für ein weiteres epitaktisches Wachstum der elektrisch aktiven Absorberschicht [110].
- Realisierung einer Niedertemperatur-Si-Homoepitaxie durch ionen-assistierte gepulste Magnetron-Sputterdeposition.

Vor diesem Hintergrund und im Hinblick auf die Präparation von elektrisch aktiven Absorberschichten bedarf es einer Reihe weitergehender Untersuchungen :

- Einfluss des Substrates auf den Nukleations- und Wachstumsprozess von polykristallinen Si-Schichten (Metall-induziertes Wachstum)
- Nachweis lokaler Epitaxie und strukturelle Charakterisierung der kritischen epitaktischen Schichtdicke von gesputterten kristallinen Si-Schichten
- Gezielte Wasserstoffpassivierung elektrisch aktiver Defekte zur Reduzierung der Defektdichte
- Korrelation von Teilchenbeschuss, Schichtstruktur und elektrischen Eigenschaften
- Bestimmung der Energieverteilung der schichtbildenden Spezies durch zeit- und massenaufgelöste Messungen der Teilchenstromdichten auf die wachsende Schicht



## 6 Bibliographie

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, Sol. En. Mat. and Sol. Cells **62**, 1 (2000).
- [2] Progr. Photovolt. Res. Appl. **8**, 1 (2000).
- [3] G. H. Bauer, Appl. Surf. Sci. **70/71**, 650 (1993).
- [4] R. B. Bergmann, Appl. Phys. A **69**, 187 (1999).
- [5] L. Oberbeck, T. A. Wagner, R. B. Bergmann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609** (2000).
- [6] J. Kühnle, R. B. Bergmann, S. Oelting, J. Krinke, H. P. Strunk, J. H. Werner, in *14th EU Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Barcelona, 1997), p. 1022.
- [7] T. Ohmi, K. Hashimoto, M. Morita, T. Shibata, J. Appl. Phys. **69**, 2062 (1991).
- [8] J.-H. Boo, H. K. Park, K. H. Nam, J. G. Han, Surf. Coat. Techn. **131**, 211 (2000).
- [9] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett. **62**, 1290 (1989).
- [10] G. Müller, S. Kalbitzer, Phil. Mag. B **41**, 307 (1980).
- [11] Y. Aoki, S. Aoyama, H. Uetake, K. Morizuka, T. Ohmi, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 307 (1993).
- [12] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, C. H. Wu, Europhys. Lett. **52**, 504 (2000).
- [13] D. M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1105 (1989).
- [14] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H. L. Hartnagel, Science **285** (1999).
- [15] H. Gnaser, *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 1999).
- [16] J. E. Greene, in *Handbook of Crystal Growth*, edited by D. T. J. Hurle (Elsevier Science, Amsterdam, 1993), Vol. 1, p. 641.
- [17] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1994).
- [18] J. W. Rabalais, A. H. al-Bayati, K. J. Boyd, D. Marton, J. Kulik, Z. Zhang, W. K. Chu, Phys. Rev. B **53**, 10781 (1996).
- [19] R. V. Murty, H. A. Atwater, Phys. Rev. B **45**, 1507 (1992).
- [20] B. Strickland, C. Roland, Phys. Rev. B **51**, 5061 (1995).
- [21] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, Phys. Rev. B **49**, 8483 (1994).
- [22] T. Ohmi, T. Shibata, Thin Solid Films **241**, 159 (1994).
- [23] Y. H. Jang, W. S. Park, M. Takeya, G. S. Jong, T. Ohmi, J. Electrochem. Soc. **144**, 3973 (1997).

- 
- [24] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
- [25] H. H. Andersen, H. L. Bay, in *Top. Appl. Phys.*, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin, 1981), Vol. 47.
- [26] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology* (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992).
- [27] W. R. Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. **142**, 87 (1852).
- [28] A. A. Radzig, B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985).
- [29] A. Bogaerts, R. Gijbels, Spectrochimica Acta Part B **55**, 263 (2000).
- [30] S. M. Rossnagel, H.R.Kaufmann, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 223 (1988).
- [31] A. M. Myers, J. R. Doyle, J. R. Abelson, D. N. Ruzic, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 614 (1991).
- [32] A. W. Hull, Phys. Rev. **18**, 31 (1921).
- [33] Penning, in *U.S. Patent 2.146.025* (1935).
- [34] T. Miura, T. Asamaki, Thin Solid Films **281-282**, 190 (1996).
- [35] B. Window, N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 196 (1986).
- [36] B. Window, G. L. Harding, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1277 (1990).
- [37] K. Macák, V. Kouznetsov, J. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1533 (2000).
- [38] R. L. Cormia, T. A. Trumbly, S. Andresen, in *US-Patent 4.046.659* (1975).
- [39] A. Belkind, A. Freilich, R. Scholl, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1934 (1999).
- [40] L. B. Jonsson, T. Nyberg, I. Katardjiev, S. Berg, Thin Solid Films **365**, 43 (2000).
- [41] J. M. Schneider, S. Rohde, W. D. Sproul, A. Matthews, J. Phys. D : Appl. Phys. **33**, R173 (2000).
- [42] W. Kern, J. Electrochem. Soc. **137**, 1887 (1990).
- [43] R. E. I. Schropp, M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells. Modeling, Materials and Device Technology* (Kluwer, Dordrecht, 1998).
- [44] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics* (Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976).
- [45] W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, Boston, 1978).
- [46] in *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*, edited by J. R. Tesmer and M. Nastasi (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995).

- 
- [47] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel, *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES und XPS* (Akademie-Verlag, Berlin, 1986).
- [48] P. M. Chung, L. Talboat, K. J. Touryan, *Electric Probes in Stationary and Flowing Plasmas* (Springer, New York, 1975).
- [49] N. Hershkowitz, in *Plasma Diagnostics - Discharge Parameters and Chemistry*, edited by O. Auciello and D. L. Flamm (Academic Press Inc., San Diego, 1989), Vol. 1, p. 113.
- [50] R. M. Clements, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 193 (1978).
- [51] C. Wiemer, F. Lévy, R. Messier, J. Phys. D : Appl. Phys. **29**, 99 (1996).
- [52] J. W. Bradley, H. Bäcker, P. J. Kelly, R. D. Arnell, Surf. Coat. Techn. **142-144**, 337 (2001).
- [53] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, in *Principles of plasma discharges and materials processing* (John Wiley, New York, 1994), p. 470.
- [54] J. W. Bradley, H. Bäcker, P. J. Kelly, R. D. Arnell, Surf. Coat. Techn. **135**, 221 (2001).
- [55] J. L. Vossen, J. J. Cuomo, in *Thin film processes*, edited by J. L. Vossen and W. Kern (Academic Press, San Diego, 1978).
- [56] E. Shidoji, E. Ando, T. Makabe, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 621 (2001).
- [57] A. Zwick, R. Carles, Phys. Rev. B **48**, 6024 (1993).
- [58] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [59] S. Veprek, V. Marecek, Solid State Electron. **11**, 683 (1968).
- [60] Y. Mishima, M. Takei, T. Uematsu, N. Matsumoto, T. Kakehi, U. Wakino, M. Okabe, J. Appl. Phys. **78**, 217 (1995).
- [61] Y. H. Yang, J. R. Abelson, Appl. Phys. Lett. **67**, 3623 (1995).
- [62] J. E. Gerbi, J. R. Abelson, J. Appl. Phys. **89**, 1463 (2001).
- [63] P. Torres, J. Meier, R. Flückinger, U. Kroll, J. A. A. Selvan, H. Keppner, A. Shah, S. D. Littelwood, I. E. Kelly, P. Giannoulès, Appl. Phys. Lett. **69**, 1373 (1996).
- [64] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. **78**, 2330 (2001).
- [65] M. Matsuoka, S.-i. Tohno, J. Vac. Sci Technol. A **13**, 305 (1995).
- [66] J. S. Lannin, L. J. Pilione, S. T. Kshirsagar, R. Messier, R. C. Ross, Phys. Rev. B **26**, 3506 (1982).
- [67] D. Beeman, R. Tsu, M. F. Thorpe, Phys. Rev. B **32**, 874 (1985).
- [68] I. H. Campbell, P. M. Fauchet, Solid State Commun. **Vol. 58**, 739 (1986).
- [69] E. Anastassakis, J. Appl. Phys. **86**, 249 (1999).

- 
- [70] P. M. Lenahan, P. V. Dressendorfer, Appl. Phys. Lett. **41**, 542 (1982).
- [71] N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, Appl. Phys. Lett. **43**, 563 (1983).
- [72] Y. Wu, A. Stesmans, Phys. Rev. B **38**, 2779 (1988).
- [73] K. Lips, P. Kanschä, D. Will, C. Lerner, W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 1021 (1998).
- [74] F. Finger, J. Müller, C. Malten, H. Wagner, Phil. Mag. B **77**, 805 (1998).
- [75] J. Müller, F. Finger, R. Carius, H. Wagner, Phys. Rev. B **60**, 11666 (1999).
- [76] S. Hasegawa, E. Fujimoto, T. Inokuma, Y. Kurata, J. Appl. Phys. **77**, 357 (1995).
- [77] S. Hasegawa, S. Yamamoto, Y. Kurata, J. Electrochem. Soc. **137**, 3666 (1990).
- [78] Natl. Bur. Stand. (US), Monogr **13**, 35 (1976).
- [79] B. E. Warren, in *X-ray diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1969), p. 253.
- [80] H. Kakinuma, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2310 (1995).
- [81] I. Esquivias, J. Sanz-Maudes, J. Sangrador, T. Rodríguez, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1791 (1985).
- [82] M. Hendriks, S. Radelaar, A. M. Beers, J. Bloem, Thin Solid Films **113**, 59 (1984).
- [83] R. Nozawa, H. Takeda, M. Ito, M. Hori, T. Goto, J. Appl. Phys. **81**, 8035 (1997).
- [84] R. J. Needs, A. Mujica, Phys. Rev. B **51**, 9652 (1995).
- [85] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, Phil. Mag. A **75**, 31 (1997).
- [86] M. Birkholz, B. Selle, E. Conrad, K. Lips, W. Fuhs, J. Appl. Phys. **88**, 4376 (2000).
- [87] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, A. Shah, J. Pohl, J. Appl. Phys. **87**, 3137 (2000).
- [88] M. Birkholz, B. Selle, W. Fuhs, S. Christiansen, H. P. Strunk, R. Reich, Phys. Rev. B **64**, 085402 (2001).
- [89] F. S. d'Aragona, J. Electrochem. Soc. **119**, 948 (1972).
- [90] J. Aitchison, J. A. C. Brown, *The Lognormal Distribution* (Cambridge University Press, London, 1969).
- [91] R. B. Bergmann, J. Köhler, R. Dassow, C. Zaczek, J. H. Werner, phys. stat. sol. (a) **166**, 587 (1998).
- [92] A. B. Gokhale, G. J. Abbaschian, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Massalski (ASM, Metals Park, Ohio) Vol. 2, p. 1631.
- [93] H. Lange, phys. stat. sol. (b) **201**, 3 (1997).
- [94] G. Srinivas, V. D. Vankar, Mater. Lett. **30**, 209 (1997).
- [95] M. Cai, D. D. Allred, A. Reyes-Mena, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 1535 (1994).
- [96] C. M. Doland, R. J. Nemanich, J. Mater. Res. **5**, 2854 (1990).

- 
- [97] D. A. G. Bruggemann, Ann. Physik **24**, 636 (1935).
  - [98] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, F. Spaepen, Appl. Phys. Lett. **64**, 437 (1994).
  - [99] E. C. Freeman, W. Paul, Phys. Rev. B **20**, 716 (1979).
  - [100] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag, München, 1993).
  - [101] R. Drosd, J. Washburn, J. Appl. Phys. **53**, 397 (1982).
  - [102] A. van der Drift, Philips Res. Rep. **22**, 267 (1967).
  - [103] G. Carter, Vacuum **56**, 87 (2000).
  - [104] J. M. Thijssen, H. J. F. Knops, A. J. Dammers, Phys. Rev. B **45**, 8650 (1992).
  - [105] F. Adibi, I. Petrov, J. E. Greene, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J. Appl. Phys. **73**, 8580 (1993).
  - [106] R. M. Bradley, J. E. Harper, D. A. Smith, J. Appl. Phys. **60**, 4160 (1986).
  - [107] D. Dobrev, Thin Solid Films **92**, 41 (1982).
  - [108] L. Dong, D. J. Srolovitz, J. Appl. Phys. **84**, 5261 (1998).
  - [109] L. Dong, D. J. Srolovitz, Appl. Phys. Lett. **75**, 584 (1999).
  - [110] J. Platen, B. Selle, I. Sieber, U. Zeimer, W. Fuhs, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **570**, 91 (1999).

## Veröffentlichungen

Einige der Resultate dieser Arbeit wurden auf Konferenzen oder in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht :

- W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle, M. Birkholz, F. Fenske, W. Fuhs, J. Platen-Schwarzkopf, P. Reinig, „Characterization of Microcrystalline Si Films by MeV Ion Scattering Techniques“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **638**, F14.24.1 (2001).
- P. Reinig, F. Fenske, B. Selle, W. Fuhs, „Ion-assisted Sputter Deposition of Microcrystalline Silicon Films with Pulsed-DC Plasma Excitation“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **664**, A5.7.1 (2001).
- P. Reinig, V. Alex, F. Fenske, W. Fuhs, B. Selle, „Pulsed DC-Magnetron Sputtering of Microcrystalline Silicon“, Thin Solid Films **403-404**, 86-90 (2002).
- P. Reinig, F. Fenske, W. Fuhs, B. Selle, „Crystalline Silicon Films grown by Pulsed DC Magnetron Sputtering“, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 128-132 (2002).



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Fuhs für die intensive Betreuung dieser Arbeit sowie die Ermöglichung, an nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen. Dies und seine stets konstruktiven Anregungen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. G. Weiser möchte ich für seine Bereitschaft danken, das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen.

Für die Betreuung der Arbeit danke ich Herrn Dr. F. Fenske, sowie Herrn Dr. B. Selle. Insbesondere danke ich Herrn Dr. F. Fenske für die Unterstützung beim Aufbau der Depositionsanlage und bei der Prozesscharakterisierung. Herrn Dr. B. Selle möchte ich an dieser Stelle für die zahlreichen RBS-Untersuchungen sowie die anregenden Diskussionen danken.

Diese Arbeit wäre nicht ohne die helfenden Hände bei der Probencharakterisierung zustande gekommen. Herrn Dr. V. Alex vom Institut für Kristallzüchtung danke ich für die Röntgenbeugungsuntersuchungen an gesputterten polykristallinen Si-Schichten. Frau I. Sieber danke ich für zahlreiche REM-Aufnahmen sowie Frau M. Nerdling (Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Mikrocharakterisierung) für die TEM-Charakterisierung der Proben. Dank auch Herrn Dr. W. Böhne für die ERDA-Messungen, Herrn Dr. A. Schöpke für die AES-Analytik sowie Frau F. Friedrich für FTIR- und ESR-Messungen. Frau Dr. J. Schwarzkopf sowie Herrn Dr. M. Birkholz, Dr. N.H. Nickel, Dr. K. Lips, Dr. P. Kanschat, Dr. P. Lengsfeld und Dr. S. Brehme möchte ich für Anregungen und konstruktive Kritik danken. Für die technische Unterstützung möchte ich mich bei Frau D. Patzek, Frau B. Rabe, Frau G. Keiler, Frau K. Jacob, Herrn R. Linke, Herrn H. Mai, Herrn G. Winkler sowie Frau M. Krusche bedanken.

Vor allem Danke ich meiner Familie und all meinen Freunden, insbesondere Armin Froitzheim, für Geduld, Verständnis und Unterstützung.

*Auch eine Reise von tausend Meilen beginnt mit einem ersten Schritt.*

*- Lao Tse -*



## Lebenslauf

geboren: 4.11.1970 in Eberbach (Baden-Württemberg)

### Schul Ausbildung

09/77 – 08/81	Grundschule, Eberbach
08/81 – 05/90	Hohenstaufen-Gymnasium, Eberbach
05/90	Abitur

### Zivildienst

09/90 – 10/91	Rehabilitationszentrum für Kinder und Jugendliche, Neckargemünd
---------------	---

### Studium

10/91 – 04/94	Studium der Physik an der Technischen Universität (TU) Darmstadt
09/93	Vordiplom Physik an der TU Darmstadt
04/94 – 12/97	Studium der Physik an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
12/96 – 12/97	Diplomarbeit (Prof. G. H. Bauer) „Spektral- und winkelaufgelöste Streuung in transparenten Medien mit strukturierten Oberflächen“
12/97	Diplomprüfung Physik
01/98 – 02/98	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Oldenburg
03/98 – 09/98	Auslandsaufenthalt in Asien / Ozeanien

### Promotion

seit 01/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut in Berlin-Adlershof (Abt. Silizium-Photovoltaik, Prof. W. Fuhs)
------------	---